ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

35. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

FÜNFUNDDREISSIGSTER BAND

Mit 305 Textfiguren

(Abgeschlossen Dezember 1925 — Februar 1926)

MIT REGISTER FÜR BAND 31 BIS 35

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1926

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes Heft.

Abgeschlossen am 1. Dezember 1925.

Seite

L. Janicki und E. Lau, Zur Feinstrukturfrage. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1925) 1

Gerold von Gleich, Zur Frage der relativistischen Keplerbewegung. (Eingegangen am 19. Oktober 1925) 7

Gustav Schmaltz, Über die Messung magnetischer Felder mit Hilfe stromdurchflossener Flüssigkeitsstrahlen. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1925) 22

Alexander Janitzky, Weitere Untersuchungen über entgaste Elektroden im Vakuum. (Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin in Frankfurt a. M., Direktor: Prof. Dr. Fr. Dessauer.) Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1925) 27

G. I. Pokrowski, Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. II. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1925) 34

A. Predwoditelew und W. Blinow, Über die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Dicke der absorbierenden Farbschicht. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1925) 38

M. T. Grechowa, Ein Elektronenröhren-Generator kurzer elektrischer Wellen. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1925) 50

Derselbe, Über den Einfluß der Restgase auf die Schwingungen eines kurzwelligen Elektronenröhrengenerators. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1925) 59

V. S. Vrkljan, Bemerkung über die Form der Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen. (Zweite Mitteilung.) (Eingegangen am 20. Oktober 1925) 70

Zweites Heft.

Abgeschlossen am 9. Dezember 1925.

Richard Conrad, Über die Streuungsabsorption von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff und Helium. Mit elf Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1925) 73

N. v. Raschevsky, Über die Lösungen der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen, welche den Bohrschen Quantenpostulaten entsprechen können. (Eingegangen am 15. September 1925) 100

Paul Lazarsfeld, Über die Berechnung der Perihelbewegung des Merkur aus der Einsteinschen Gravitationstheorie. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. Oktober 1925) 119

N. Kapzov, Über die kurzwelligen Schwingungen von Quecksilberdampf enthaltenden Elektronenröhren. Mit dreizehn Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1925) 129

Drittes Heft.

Abgeschlossen am 23. Dezember 1925.

Seite

Max Planck, Eine neue statistische Definition der Entropie. (Eingegangen am 30. Oktober 1925) 155

M. Volmer und **G. Adhikari,** Versuche über Kristallwachstum und Auflösung. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 7. November 1925) 170

E. Warburg, Bemerkung zu dem Aufsatz von Otto Klemperer über Geschwindigkeitsverluste von Kathodenstrahlen in Metallfolien. (Eingegangen am 21. November 1925) 177

O. Reinkober, Ultrarote Spektren von Lösungen. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1925) 179

Paul Fröhlich, Die Polarisation des Fluoreszenzlichts von Farbstofflösungen. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1925) 193

A. Ball und **E. Ball,** Die Gleichrichtwirkung des Kontakts: Halbleiter—Metall. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 6. Oktober 1925) 207

D. M. Bose, Über einige magnetische Hinweise auf die Elektronenverteilung in den inneren M_{32}- und M_{33}-Niveaus bei Atomen der Elemente der ersten Übergangsgruppe. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. November 1925) 213

Derselbe, Über die Magnetonenzahl in den Komplexverbindungen einiger paramagnetischer Elemente. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. November 1925) 219

E. Fues, Bemerkungen zur Störungsrechnung. (Eingegangen am 12. November 1925) 224

J. Frenkel und **B. Finkelstein,** Über den Einfluß der Ionengröße auf die Zustandsgleichung starker Elektrolyte. (Eingegangen am 9. November 1925) 239

Viertes Heft.

Abgeschlossen am 31. Dezember 1925.

B. Gudden und **R. Pohl,** Über lichtelektrische Leitung im Selen. Mit fünfzehn Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1925) 243

Wilhelm Schütz, Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis des Wirkungsquerschnitts angeregter Atome. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1925) 260

W. Kartschagin und **E. Tschetwerikowa,** Über die Abhängigkeit des beobachteten Polarisationsgrades der primären Röntgenstrahlen von der Substanz des Analysators. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1925) 276

Edwin C. Kemble, Über die Intensitäten von Bandenlinien. (Eingegangen am 22. Oktober 1925) 286

Georg Siemens, Die Herleitung des Ampèreschen Gesetzes aus den Maxwellschen Spannungen. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. November 1925) 293

L. Myssowsky und **L. Tuwim,** Versuche über die Absorption der Höhenstrahlung im Wasser. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Oktober 1925) 299

Seite

W. A. Holzschmidt, Zur Frage der Beziehung zwischen der chemischen Konstanten und den kritischen Größen von Normalflüssigkeiten. (Eingegangen am 13. November 1925) 304

Derselbe, Über einige Gesetzmäßigkeiten für die Molekularwärmen nichtassoziierter Flüssigkeiten und deren Dämpfe. (Eingegangen am 13. November 1925) 313

P. Ehrenfest, Bemerkungen betreffs zweier Publikationen über Energieschwankungen. (Eingegangen am 25. November 1925) 316

Fünftes Heft.

Abgeschlossen am 9. Januar 1926.

A. Landé, Zur Quantentheorie der Strahlung. (Eingegangen am 13. November 1925) 317

Hermann Schüler, Über eine neue Lichtquelle und ihre Anwendungsmöglichkeiten. (Mitteilung aus dem physikalischen Laboratorium der Einstein-Stiftung.) Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1925) 323

A. Wehnelt und **H. Bley,** Ein experimenteller Nachweis der Raumladung. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1925) 338

W. Hanle, Die elektrische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Quecksilber. Mit sechzehn Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1925) 346

Lucy J. Hayner, Über Stromverlauf und Lichtemission im Quecksilberbogen nach Ausschaltung der Spannung. Mit dreizehn Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1925) 365

Axel Jönsson, Über das *L*-Röntgenabsorptionsspektrum von Antimon. (Eingegangen am 30. November 1925) 387

G. I. Pokrowski, Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. III. Reflexion an Magnesiumoxydflächen. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. November 1925) 390

L. S. Ornstein, Bemerkung zur Arbeit von G. Szivessy, Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten. (Eingegangen am 1. Dezember 1925) 394

Sechstes Heft.

Abgeschlossen am 11. Januar 1926.

G. Michel und **H. J. Spanner,** Der Abkühlungseffekt an Oxydkathoden. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 10. November 1925) 395

Axel Larsson, Experimentelle Untersuchung über Brechung und Dispersion der Röntgenstrahlen bei Kristallreflexion in Glimmer. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 11. November 1925) 401

Z. Gyulai, Lichtelektrische und optische Messungen an blauen und gelben Steinsalzkristallen. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1925) 411

Paul Arendt und **Hartmut Kallmann,** Über den Mechanismus der Aufladung von Nebelteilchen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1925) 421

Seite

A. Joffé und **M. Lewitsky**, Über die Kohäsionsfestigkeit von Steinsalz. (Eingegangen am 27. November 1925) 442

A. Joffé und **E. Zechnowitzer**, Die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1925) 446

K. Bechert und **M. A. Catalán**, Über das Bogenspektrum des Palladiums. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1925) 449

G. I. Pokrowski, Über die Lichtzerstreuung in der Luft. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 19. November 1925) 464

W. Laschkarew, Zur Theorie der Gravitation. (Eingegangen am 19. November 1925) 473

Siebentes Heft.

Abgeschlossen am 19. Januar 1926.

H. Schüler und **K. L. Wolf**, Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. II. (Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.) Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 28. November 1925) 477

K. L. Wolf, Bemerkungen zu den kontinuierlichen Absorptions- und Emissionsspektren der Halogene. (Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.) (Eingegangen am 2. Dezember 1925) 490

V. S. Vrkljan, Bemerkung zu der Arbeit von K. Schaposchnikow: „Newtonsche Mechanik und Lichtquanten". (II. Mitteilung.) (Eingegangen am 2. Dezember 1925) 495

Gerold von Gleich, Der Tensor des Einsteinfeldes und die relativistische Perihelformel. (Eingegangen am 3. Dezember 1925) 499

Rudolf Sewig, Intensitätsmessungen in Bandenspektren. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 3. Dezember 1925) 511

R. Frerichs, Eine Anordnung zur photographischen Spektralphotometrie bei großer Dispersion. (Nach gemeinsam mit R. Sewig ausgeführten Versuchen.) Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 3. Dezember 1925) . . 524

Wilhelm Dahmen, Über das Funkenspektrum des Kaliums. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) (Eingegangen am 3. Dezember 1925) 528

A. Rubinowicz, Über die Wärmestrahlung kleiner Metallkugeln. (Eingegangen am 23. November 1925) 540

G. Grünberg, Über den in einer isotropen Kugel durch ungleichförmige Erwärmung erregten Spannungszustand. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 27. November 1925) 548

W. Thomas, Bemerkung zu meiner Arbeit „Zum quadratischen Starkeffekt der Alkalien". (Eingegangen am 12. Dezember 1925) 556

Achtes und neuntes Heft.

Abgeschlossen am 4. Februar 1926.

M. Born, **W. Heisenberg** und **P. Jordan**, Zur Quantenmechanik. II. (Eingegangen am 16. November 1925) 557

W. Ehrenberg, Ein Beitrag zur Kenntnis der Ionensymmetrie im Kristallgitter. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1925) . . 616

Seite

S. Goudsmit und **G. E. Uhlenbeck,** Die Kopplungsmöglichkeiten der Quantenvektoren im Atom. (Eingegangen am 27. November 1925) . . 618

W. Orthmann und **Peter Pringsheim,** Über die Auslöschung der Hg-Resonanzstrahlung in Quecksilberdampf von hohem Druck. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1925) 626

G. P. Woronkoff und **G. I. Pokrowski,** Die Lichtzerstreuung in grob dispersen Medien größerer Konzentration. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1925) 633

Erik Hallén, Über die gequantelte Bewegung eines zweiatomigen Moleküls im Kramersschen Molekülmodell. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1925) 642

J. Frenkel, Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern. (Eingegangen am 10. Dezember 1925) 652

M. Jakob und **S. Erk,** Die Rolle des Wärmeübergangs beim Vergleich von Wärmeleitzahlen nach Despretz. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1925) 670

R. Frerichs, Zur Struktur der negativen Sauerstoffbanden. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1925) 683

H. Ebert, Das Aspirationspsychrometer. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Dezember 1925) 689

Ulrich Gerhardt, Eine Anwendung der Methode des Michelsonschen Sterninterferometers auf die Messung kleiner Teilchen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1925) 697

O. von Baeyer und **Ulrich Gerhardt,** Zur Frage der unteren Grenze der vorstehend beschriebenen Meßmethode. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 29. Dezember 1925) 718

Józef Wasik, Bemerkungen zum Beitrag von Herrn A. Antinori über den Ursprung des Johnsen-Rahbek-Effekts. (Eingegangen am 23. Dezember 1925) 720

G. Eriksson und **E. Hulthén,** Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Bandenspektra von Aluminium". (Eingegangen am 19. Januar 1926) 722

M. Volmer und **G. Adhikari,** Berichtigung zu der Arbeit: „Versuche über Kristallwachstum und Auflösung" 722

Zehntes Heft.

Abgeschlossen am 8. Februar 1926.

Hans Thirring, Kritische Bemerkungen zur Wiederholung des Michelsonversuches auf dem Mount Wilson. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1925) 723

H. Seemann, Bemerkungen zur Röntgen-Spektroskopie des Compton-Effektes und der Clark-Duane-Pseudolinien. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1925) 732

H. Mark und **L. Szilard,** Die Polarisierung von Röntgenstrahlen durch Reflexion an Kristallen. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1925) 743

E. Gaviola, Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen. (Vorläufige Mitteilung.) Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1925) 748

Seite

Wilhelm Anderson, Die physikalische Natur der Sonnenkorona. III. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1925) 757

G. I. Pokrowski, Über die Lichtzerstreuung im Auge. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1925) 776

A. Predwoditelew und **A. Witt,** Zur Frage nach der photoelektrischen Ermüdung. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1925) 783

A. Frumkin, Über die Beeinflussung der Adsorption von Neutralmolekülen durch ein elektrisches Feld. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1925) 792

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 26. Februar 1926.

F. Goos und **H. Meyer,** Über die Intensität der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1925) 803

Kornel Lanczos, Über eine feldmäßige Darstellung der neuen Quantenmechanik. (Eingegangen am 22. Dezember 1925) 812

Hans Lessheim, Über den Elektronendrehimpuls rotierender Moleküle. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 6. November 1925) 831

Marie Lewitsky, Das Biegen des Steinsalzes in Luft und Wasser. Mit vierzehn Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1925) 850

M. Bronstein, Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums mit Berücksichtigung der Massenveränderung bei der Ausstrahlung. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1925) . . 863

J. L. Snoek jr., Intensitätsverteilung in der Feinstruktur (Trabanten) des Quecksilbertripletts $2\,p_i - 2\,s$. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 8. Januar 1926) 883

Johann Kudar, Zur Quantentheorie der Dublettspektren und ihrer anomalen Zeemaneffekte. (Eingegangen am 9. Januar 1926) 888

Benjamin Markus Bloch, Über eine Abschätzung der Leuchtdauer der Wasserstoff-Kanalstrahlen-Emission aus dem Verhalten derselben beim Übergang aus einem elektrischen Felde in einen feldfreien Raum. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1926) 894

N. v. Raschevsky, Prinzipielles zum Thermioneneffekt. (Eingegangen am 9. Dezember 1925) 905

S. J. Wawilow und **W. L. Lewschin,** Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen Medien. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1925) 920

Autorenregister 937

Generalregister 941

Zur Feinstrukturfrage.

Von **L. Janicki** und **E. Lau** in Charlottenburg.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Neue Berechnung von $\Delta\nu$ der Balmerlinien auf Grund von photographischen Aufnahmen, die Gehrcke und Lau mit der Lummer-Gehrcke-Platte früher erhalten haben. Unter Berücksichtigung auch der lichtschwächeren Aufnahmen findet sich für H_α der Wert $\Delta\nu = 0{,}307$, für H_β: 0,305 und für H_γ: 0,315. — Gegenüberstellung des Rubinowicz-Kramersschen Auswahlprinzips und des ersten Auswahlprinzips von Sommerfeld, welches auf Grund der Messungen von Paschen an He λ 4686 aufgegeben wurde. Es wird gezeigt, daß nach Berichtigung der Paschenschen Messungen durch Leo nunmehr das erste Auswahlprinzip Sommerfelds die beobachteten Feinstrukturen besser wiedergibt als das Auswahlprinzip von Rubinowicz-Kramers.

Nachdem die Meßmethoden an planparallelen Platten und Stufengittern eingehend [1]) erörtert worden sind, entstand die Frage, ob bei Berücksichtigung der verschiedenen die Messung beeinflussenden Umstände sich aus den früher erhaltenen photographischen Aufnahmen genauere Ergebnisse gewinnen lassen als zuvor.

Bei der Wiederholung der Messung an den photographischen Platten von Gehrcke und Lau wurden nicht nur die früher benutzten Platten herangezogen, sondern auch einige lichtschwächere Aufnahmen. Alle Aufnahmen sind in der Phys.-Techn. Reichsanstalt mit einem Apparat nach Koch-Goos im Verhältnis 1 : 1 mit kleinen Ausschlägen registriert worden. Ein Vergleich mit anderen Photometrierungen nach Koch-Goos im Verhältnis 1:8 hat ergeben, daß die Resultate identisch sind. Bei den Registrierungen mit kleinen Ausschlägen hat man den Vorteil, die kleinen Kurven sehr bequem unter dem Miskroskop eines Komparators ausmessen zu können.

Es wurden die Konstanten der Lummer-Gehrcke-Platte neu bestimmt. Der Brechungsexponent wurde an der Platte selbst gemessen. An dem einen Ende der Platte wurde eine Fläche angeschliffen, die einen Winkel von 59° 56′ 36,3″ mit der einen Fläche bildete.

Die Dicke der Platte wurde durch Herrn Kösters in der Phys.-Techn. Reichsanstalt bestimmt, sie beträgt 4,624$_7$ mm.

---

[1]) O. Oldenberg, Ann. d. Phys. **67**, 283, 1922; E. Lau, Phys. ZS. **25**, 60, 1924; G. Hansen, ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 17, 1924; L. Janicki, Ann. d. Phys. **76**, 561, 1925.

Als Dispersionsformel wurde folgende Gleichung nach Hartmann benutzt:

$$n = 1{,}491\,524_6 + \frac{73{,}8125_2}{\lambda - 1655{,}96}.$$

Es wurden für diese Gleichung die Brechungsexponenten von 16 Linien zwischen He 6678 und Hg 4046 bestimmt.

Es beträgt demnach

$$n_{H_\alpha} = 1{,}506\,56_7,$$
$$n_{H_\beta} = 1{,}514\,55_2,$$
$$n_{H_\gamma} = 1{,}519\,02_0.$$

Es ergibt sich als Abstand der einzelnen Ordnungen

$$\Delta\lambda_{\max H_\alpha} = 0{,}4036_1 \text{ Å.-E.}$$
$$\Delta\lambda_{\max H_\beta} = 0{,}2158_0 \text{ Å.-E.}$$
$$\Delta\lambda_{\max H_\gamma} = 0{,}1693_9 \text{ Å.-E.}$$

Es folgen nunmehr die Meßresultate für H_α. Die Ergebnisse wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Abstand der Schwärzungsmaxima von H_α.

Ordnungszahl der Interferenzen	2	3	4	5
Platte (schwach), registriert 1 : 1 . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}132_7$	$0{,}131_7$	$0{,}130_3$	$0{,}128_4$
Platte (stark), registriert 1 : 1 . . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}131_5$	$0{,}131_7$	$0{,}131_1$	$0{,}129_9$
Platte (stark), registriert 1 : 8 . . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}133_7$	$0{,}132_1$	$0{,}130_6$	$0{,}130_1$
Mittel $\Delta\lambda$	$0{,}132_6$	$0{,}131_8$	$0{,}130_7$	$0{,}129_5$
Mittel aus der 2. und 3. Ordnung	$0{,}132_2$			

Aus der Tabelle sieht man, daß die Aufnahmen von Gehrcke und Lau frei von photographischen Effekten sind, wie sie z. B. bei Shrum durch Janicki nachgewiesen sind. Es zeigt sich aber eine Schrumpfung des Wertes bei den höheren Ordnungen. Es sind daher zur Messung im Gegensatz zu früher nur die äußersten Ordnungen benutzt. Es ist zunächst festzustellen, wie hervorragend die Übereinstimmung der neueren Messungen für H_α nunmehr ist.

Shrum-Janicki	$\Delta\nu = 0{,}302$
Hansen[1])	$\Delta\nu = 0{,}309$
Gehrcke-Lau (neu ausgewertet)	$\Delta\nu = 0{,}307$

[1]) G. Hansen, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **5**, 56, 1924.

Der Wert der Abstände der Schwärzungsmaxima beträgt also etwa $\Delta\lambda = 0{,}132$ Å.-E, $\Delta\nu = 0{,}306$. Nun ist von größtem Interesse, daß gerade dieser Wert schon einmal theoretisch abgeleitet ist. Birge [1]) hat eine Zusammenstellung der verschiedenen Theorien gegeben; sie ist in Fig. 1 abgedruckt.

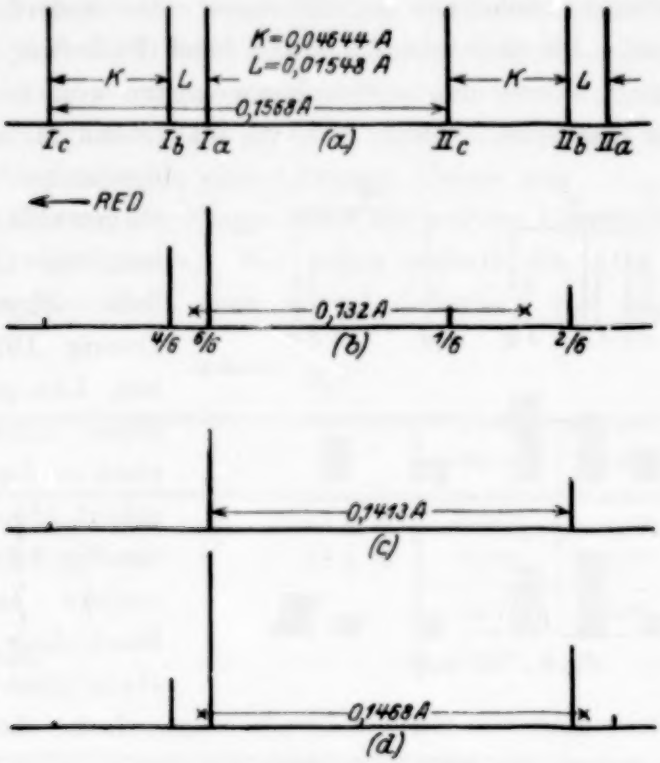


Fig. 1.

a) Die Lage der Feinstrukturkomponenten ohne Auswahlprinzip.
b) Intensitätsverhältnisse nach der ursprünglichen Sommerfeldschen Theorie [2]).
c) „ ohne elektrisches Feld nach Bohr-Kramers.
d) „ mit einem Feld von 100 Volt/cm nach Bohr-Kramers.

Wie man sieht, hat Birge in seiner Fig. b mit der Sommerfeldschen Auswahlregel $m \geqq n$, $m' \geqq n'$ genau den Wert 0.132 Å.-E. berechnet. Es ist sehr auffällig, daß diese hervorragende Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung so wenig beachtet ist. Unter Zugrundelegung der Rubinowicz-Bohr- Kramersschen Theorie kommen größere Werte heraus, die experimentell nicht bestätigt sind. Besonders die Annahme eines elektrischen Feldes macht die Verhältnisse ungünstiger. Die von Hansen gefundenen Unsymmetrien sprechen mehr für die Auffassung der Fig. 1 b, wenn auch die Intensitätsverhältnisse andere sind.

---

[1]) R. T. Birge, Phys. Rev. (2) **17**, 589, 1921.
[2]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **51**, 1, 1916.

Sommerfeld selbst hat seine ursprüngliche Theorie zugunsten des Auswahlprinzips nach Rubinowicz-Kramers aufgegeben. Der Grund dafür war die Funkenlinie He 4686. Von ihr sagte seinerzeit Sommerfeld: „Es ist nun sehr merkwürdig, daß Paschen bei der obengenannten He-Linie eine Form der Anregung gefunden hat, welche die Gültigkeit unserer Quantenungleichungen in der einen oder anderen Form aufzuheben scheint: Die stoßweise Anregung durch Entladung großer Elektrizitätsmengen." Unter den vielen Komponenten von He 4686 ist es besonders die Komponente 4685, 307, die maßgebend für das Verlassen der ersten Theorie von Sommerfeld war. Nun hat, wie Gehrcke auf dem Physikertag in Danzig 1925 berichtet hat, Leo gefunden, daß diese Linie überhaupt nicht zu den Serienlinien gehört (die Linie ist in der Fig. 2 durchstrichen), sondern sie ist eine Bandenlinie des Goldsteinschen Heliumspektrums, als solche auch von Curtis bereits eingeordnet. Läßt man nun die Bandenlinie fort, so wird man jetzt der ersten von Sommerfeld selbst verlassenen Theorie (vgl. das in Fig. 2 gezeichnete Schema) den Vorzug gegenüber der zweiten Theorie geben:

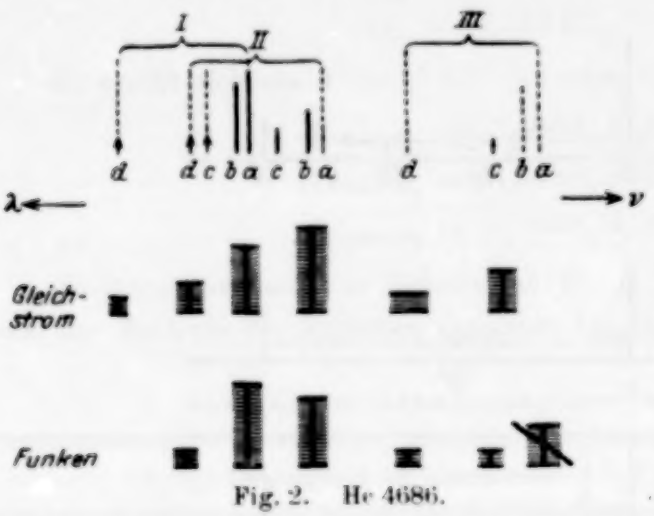


Fig. 2. He 4686.

Jetzt ist ohne weiteres die schwache Komponente III d erlaubt. Von den Komponenten I d und II d ist wohl I d noch zweifelhaft, da sie auf dem photometrierten Bilde der Linie nicht sicher vorhanden ist. Das Auftreten der Linie II d. einer Komponente, die bei Funken im photometrierten Bilde fehlt, ist nach dem ursprünglichen Sommerfeldschen Schema bedingt zulässig.

Bezüglich des numerischen Wertes von $\Delta\nu_H$ wird man sagen können, daß er unter Zugrundelegung obiger Auffassung nahezu der theoretische sein muß. Bei H_α schwankt, wie Gehrcke und Lau gefunden haben, das Intensitätsverhältnis der einzelnen Komponenten. Die hierdurch bedingte Unsicherheit der Messung wird wenige Prozent nicht überschreiten. Eine Entscheidung der Frage kann nur bei Berücksichtigung der höheren Glieder der Serien getroffen werden.

Was die Messungen von $\Delta\nu_H$ an der Heliumlinie 4686 anlangt, so ergeben sich auch hier Schwierigkeiten. Bei Annahme der ersten Sommerfeldschen Theorie wird das Auftreten der Komponente IIc verlangt. Diese Komponente ist in den bisherigen Aufnahmen von den benachbarten Linien nicht getrennt erhalten worden, wohl aber zeigen die benachbarten Komponenten Schwankungen der Intensität bei verschiedener Erregungsart. Allgemein kann man nur sagen: wenn unter Zugrundelegung des Auswahlprinzips nach Rubinowicz-Kramers sich der Wert $\Delta\nu_H = 0{,}365$ ergab, so fällt er bei Annahme des ersten Sommerfeldschen Auswahlprinzips um einige Prozent kleiner aus.

Für die Klärung der Frage dürfte die weitere Untersuchung von H_β und H_γ sehr wichtig sein. Wir haben deshalb die alten Platten von diesen Linien gleichfalls noch einmal diskutiert und folgende Werte gefunden.

H_β.

	2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung
Platte (schwach), registriert 1 : 1 . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}072_5$	$0{,}071_7$	$0{,}072_9$
Dieselbe Platte, registriert 1 : 8 . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}072_6$	$0{,}071_8$	$0{,}071_5$
Mittel	$0{,}072_5$	$0{,}071_7$	$0{,}072_2$
Mittel aller Werte	$0{,}072_1$ Å.-E., $\Delta\nu = 0{,}305_3$		

H_γ.

	2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung
Platte (schwach), registriert 1 : 1 . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}059_5$	$0{,}058_8$	$0{,}059_3$
Dieselbe Platte, registriert 1 : 8 . . $\Delta\lambda$ Å.-E.	$0{,}059_1$	$0{,}059_7$	$0{,}059_7$
Mittel	$0{,}059_3$	$0{,}059_3$	$0{,}059_5$
Mittel aller Werte	$0{,}059_4$ Å.-E., $\Delta\nu = 0{,}315_8$		

Die Übereinstimmung mit den Werten der anderen neuen Messungen ist nicht besonders gut, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

	Shrum-Janicki	Hansen	Neuer Wert
$\Delta\nu_{H\beta}$ . . .	0,322	0,321	0,305
$\Delta\nu_{H\gamma}$ . . .	0,318	0,322	0,315

Man sieht, daß die beiden neuen Werte kleiner als die anderen sind. Daß diese Kleinheit der Werte durch Schrumpfung überlagerter Komponenten verursacht ist, ist wenigstens bei H_β unwahrscheinlich, da die

Einsattelung zwischen den Komponenten in der Schwärzungskurve etwa 40 Proz. beträgt.

Der Unterschied zwischen der ersten und zweiten Theorie von Sommerfeld ist übrigens bezüglich des Wertes von $\Delta\nu$ für H_β und H_γ kleiner als für H_α. Die experimentellen Werte bleiben bei H_β und H_γ hinter dem theoretisch geforderten zurück. Wenn man den Starkeffekt zur Erklärung heranzuziehen sucht (vgl. Fig. 1 d), so ist zu bemerken, daß er den Dublettabstand nur größer werden lassen kann, die Differenz also um so fühlbarer wird.

Die Tatsache, daß bei H_β und H_γ bisher ein zu kleiner Wert gefunden worden ist, ist um so auffälliger, als bei den höheren Gliedern der Heliumserien [1]) für $\Delta\nu_H$ kleinere Werte, als man sie theoretisch erwartet hatte, gefunden worden sind.

---

[1]) E. Lau, Phys. ZS. **25**, 66, 1924.

Zur Frage der relativistischen Keplerbewegung.

Von **Gerold von Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 19. Oktober 1925.)

Der Ausdruck „relativistisch" sollte präziser festgelegt werden. Die Whittakersche Methode ergibt als „relativistische" Perihelstörung des Merkur nicht 7, sondern rund 22 bzw. 36 Bogensekunden im Jahrhundert je nach der gemachten Voraussetzung.

Die Ausdrücke „Relativitätstheorie" und „relativistisch" werden im heutigen Sprachgebrauch nicht nur der populären Literatur, sondern auch der wissenschaftlichen keineswegs eindeutig angewendet. Dabei sehe ich davon ab, daß der großen Mehrzahl der Nichtphysiker und Nichtmathematiker der Unterschied zwischen der sogenannten Speziellen Relativitätstheorie, die man wohl die „Lichtgeometrie der Lorentztransformation" nennen könnte, und der Allgemeinen Relativitätstheorie, aus der die Lorentztransformation so gut wie verschwunden[1]) ist, vielfach recht unklar[2]), ja mitunter fast unbekannt ist und gemeinhin mit einigen Schlagworten abgetan wird.

Zumeist pflegt übersehen zu werden, daß der Übergang Einsteins von der Speziellen Relativitätstheorie zur Allgemeinen allein schon deshalb notwendig war, weil, ganz abgesehen von einem Gravitationsfelde, die erstere allen krummlinigen Bewegungen hilflos gegenüberstand. Was man deutlich sofort erkennt, wenn man beispielweise den bekannten Einsteinschen Eisenbahnzug[3]), der die Unmöglichkeit einer präzisen Definition der Gleichzeitigkeit beweisen soll, im Kreise herumfahren läßt und von einem beliebigen Punkte aus innerhalb oder außerhalb des Kreises das Lichtsignal[4]) gibt.

Nach der relativistischen Gesamttheorie ist nun die Spezielle Relativitätstheorie nur außerhalb eines Gravitationsfeldes als „Grenzfall der

---

[1]) Sie spielt dort bekanntlich nur insofern noch eine Rolle, als ihr gegenüber die Kovarianz der relativistischen Gravitationsformeln postuliert wird.

[2]) Eines der eigenartigsten Bücher ist: Die Relativitätstheorie Einsteins im Lichte der Philosophie, Bern 1924, von D. Grabowsky. Der Verfasser, ein schrankenloser Bewunderer Einsteins, glaubt, diesem weniger mit Philosophie als mit Mathematik Denkfehler nachgewiesen zu haben, die Einstein gewiß nicht begangen hat, und trägt eine neue Relativitätstheorie vor, die weder die Relativisten noch die Nichtrelativisten befriedigen dürfte.

[3]) A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie, 2. Aufl., 1917, S. 17.

[4]) Gibt man es vom Mittelpunkt aus, so ist die „Gleichzeitigkeit" einwandfrei und genau definiert.

allgemeinen" „richtig", wie natürlich auch die Planetenbahnen in „unendlicher" Entfernung von der Sonne schließlich zu geraden Linien werden müßten. In einem Gravitationsfelde ist aber nur die Allgemeine Relativitätstheorie „richtig". Genauer wäre: die Spezielle Relativitätstheorie ist für die Himmelsmechanik überhaupt unbrauchbar, in einem Gravitationsfelde ist die Allgemeine allein verwendbar.

Trotzdem wenden die Relativisten auch auf Zentralbewegungen unbedenklich beide Arten von Relativitätstheorien an, als ob sie, wenn auch nicht identisch, so doch gleichberechtigt wären. So leitet z. B. auch F. Kottler in seinem Referat über Relativitätstheorie in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften[1]) die relativistische Perihelstörung zunächst nach den Rechenvorschriften der Allgemeinen Relativitätstheorie ab, was bekanntlich etwa 43″ im Jahrhundert ergibt, fügt dann aber hinzu[2]): „nach der Speziellen Relativitätstheorie" betrage diese Störung „ein Sechstel des Wertes der Allgemeinen Relativitätstheorie". Also etwa 7″.

Bei der Behandlung der modernen Atommodelle ist, obwohl es sich hier um eine Zentralbewegung handelt, immer nur von der Speziellen Relativitätstheorie die Rede, und M. v. Laue sucht die Nichtverwendung der Allgemeinen Relativitätstheorie bei der Elektronenbewegung wie folgt[3]) zu begründen: „die den theoretischen Physikern schon bekannte, aber vielleicht bisher nicht gedruckte Antwort lautet: Weil das keinen merklichen Unterschied in den Größen der Terme ausmacht ...". Zugegeben, daß natürlich der Unterschied in der Perihelbewegung zwischen beiden Theorien durch die Beobachtung der Spektrallinien nicht zu fassen ist. Allein es handelt sich hier nicht nur um einen quantitativen Unterschied, sondern um eine grundsätzliche Frage. Denn W. Pauli jr. betont in seinem Referat über Relativitätstheorie in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften[4]) ausdrücklich, daß die Lorentztransformation in der Allgemeinen Relativitätstheorie „ihren Sinn verliert" und fügt hinzu: „Von diesem Standpunkt aus kann also die Spezielle Relativitätstheorie nur bei Abwesenheit von Gravitationsfeldern richtig sein". Ohne Zweifel ist somit nach korrekter relativistischer Auffassung die Spezielle Relativitätstheorie für das Sonnensystem ebenso wie für das Atommodell falsch, nur die Allgemeine Relativitätstheorie ist zulässig. Setzt sich also

---

[1]) **6**, 2 B, 205—211.
[2]) A. a. O., S. 212.
[3]) Ann. d. Phys. **66**. 284. 1921.
[4]) **5**, 2 B, 703.

ein Relativist über die Tatsache hinweg, daß die Effekte beider Theorien sich wie 1 : 6 verhalten, weil ihm dieser Unterschied vom empirischen Standpunkt aus durchaus gleichgültig [1]) vorkommt, so muß er billigerweise jede Hypothese, sofern sie nur eine Perihelbewegung von ungefähr demselben Betrag liefert, für das Atommodell wie für das Sonnensystem mindestens als gleichwertig mit den beiden Einsteinschen Theorien anerkennen, die sich zudem im Gravitationsfelde wie im Coulombschen Felde gegenseitig widersprechen. Es ist deshalb unzulässig, die Feinstruktur der Balmerlinien geradezu als zwingendes Beweismittel [2]) für die Unanfechtbarkeit der Einsteinschen Hypothesen auszugeben. Aus der Astronomie ist hinlänglich bekannt, daß Apsidenbewegungen stets auftreten, wenn es sich um Störungen der reinen Keplerbewegung handelt, und daß diese Störungen in sehr vielen Fällen säkularer Art sind, wie es im vorliegenden Falle notwendig ist.

Sieht man aber näher zu, so ist es gar nicht die eigentliche Spezielle Relativitätstheorie, die bisher mit Erfolg auf das Atommodell angewendet wurde, sondern vielmehr die Hypothese, daß die Masse eine Funktion der Geschwindigkeit ist. Der Kürze wegen sei gestattet, diese Hypothese als „K. Th. M." (kinetische Theorie der Masse) zu bezeichnen [3]) und ihren Unterschied von der Speziellen Relativitätstheorie kurz zu beleuchten. Die K. Th. M. ist durch den physikalischen Versuch für Materie (jedenfalls im atomaren Zustand) so wohl begründet, daß ihre Anwendung auch auf größere Massenkomplexe gerechtfertigt erscheint. Die K. Th. M. darf also fraglos „als anerkannte und allgemein bekannte Grundlage der Naturforschung angesehen werden" [4]). Aber sie ist durchaus nicht identisch mit der Speziellen Relativitätstheorie. Das zeigt sofort ein Blick in das erwähnte Referat von W. Pauli jr. [5]). Daß die Dynamik der Speziellen Relativitätstheorie keineswegs eindeutig festliegt, weil über die Definition der Kraft für ein bestimmtes Bezugssystem gestritten

---

[1]) Vgl. auch das Vorwort zur 1. Auflage von A. S. Eddington: Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung, übersetzt von A. Ostrowski 1925.

[2]) So A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, im Kap. 6, und z. B. W. Pauli, a. a. O. S. 678.

[3]) Ohne damit irgend zu beabsichtigen, diesen Namen etwa zur allgemeinen Einführung vorzuschlagen.

[4]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Vorwort.

[5]) Enz. d. math. Wiss. **5**, 2, S. 543—566; besonders die geschichtlichen Abschnitte. Auch was Fr. Kottler, Enz. d. math. Wiss. **6**, 2 B, S. 160ff., als „Spezielle Relativitätstheorie" vorträgt, ist nur auf den ersten Seiten wirklich diese Theorie. Von S. 162 unten an wird mit einem Male und unvermittelt der Begriff der Masse in die ursprünglich rein phoronomische Theorie hineingebracht.

werden kann, geht ebenfalls aus den Ausführungen [1]) von W. Pauli jr. hervor. Dort betont der Verfasser, daß er unter „relativistischer Mechanik“ [2]) die Mechanik der Lorentztransformation verstehe, mithin eine Mechanik, die auf der Lichtgeometrie der Lorentztransformation beruht, also einer nichteuklidischen Geometrie, die sich von der euklidischen zwar nicht durch ein neues Parallelenaxiom oder verwandte Axiome unterscheidet, aber als Axiom die Lorentztransformation voraussetzt. Nämlich

$$x_2 = \frac{x_1 - v t_1}{\cos \psi}, \quad t_2 = \frac{t_1 - \frac{v}{c^2} x_1}{\cos \psi}, \quad \text{wo} \quad \sin \psi = \frac{v}{c} \tag{1}$$

ist [3]), d. h. eine Bedingungsgleichung zwischen einer Raumkoordinate und der Zeit. Allein heute wissen wir, daß diese ausschließlich aus dem negativen Ausfall des Michelsonschen Interferenzversuchs hergeleitete Formel eine nur hinreichende, keineswegs aber eine notwendige Begründung dieses negativen Erfolges darstellt und als allgemeines Naturgesetz bedenklich erschüttert ist. Denn der besagte Interferenzversuch hat neuerdings bekanntlich in 2000 m Höhe ein positives Ergebnis gehabt. Und hinterher muß man sich sagen: nur der zufällige Umstand, daß die Abweichungen der Lichtgeometrie der Lorentztransformation dank der gewaltigen Größe der Lichtgeschwindigkeit quantitativ so ungemein geringfügig ausfallen, hat einen allgemeinen Protest des gesunden Menschenverstandes gegen die Lorentztransformation und alles weitere, was aus ihr herausgearbeitet wurde, so lange Zeit verhindert. Nur ein Beispiel: Das wunderliche Additionstheorem [4]) der Geschwindigkeiten in der Relativistik ist selbstredend als Additionstheorem von bestimmten eigenartig gebauten Funktionen zweier Argumente mathematisch genau so einwandfrei, wie irgend ein anderes derartiges Additionstheorem, z. B. das der elliptischen Funktionen. Um aber jenem Additionstheorem auch nur einigermaßen einen physikalischen Sinn zu unterlegen, was bei einem physikalisch so durchsichtigen Vorgang keinerlei Schwierigkeiten verursachen sollte, bedarf es der ausgesprochensten Sophismen.

In sich widerspruchsfreie Geometrien und Phoronomien ließen sich auch auf Grund ganz anderer Bedingungsgleichungen als der Lorentztransformation ohne weiteres ausarbeiten und, sobald der entscheidende

[1]) Enz. d. math. Wiss. **5**, 2, 673.
[2]) A. a. O., Anm. 213a.
[3]) c Lichtgeschwindigkeit.
[4]) Z. B. Enz. d. math. Wiss. **5**, 2, 561 ff.

Parameter klein genug ist (wie dort $1/c^2$ im Verhältnis zu den in der betreffenden Dynamik vorkommenden Geschwindigkeitsquadraten), mit der Wirklichkeit in genügende Übereinstimmung bringen.

Die K. Th. M. hat aber offenbar mit einer zwangsläufigen Verkopplung von Raum und Zeit gar nichts zu tun. Sie besagt einfach

$$m = \frac{m_0}{\cos \psi}, \quad \sin \psi = \frac{v}{c} \tag{2}$$

(m Masse, m_0 Ruhmasse). Zwischen ihr und der Lorentztransformation besteht nur eine äußerliche, formelle Ähnlichkeit, indem in beiden Theorien derselbe $\cos \psi$ im Nenner auftritt. Die Lorentztransformation ist rein phoronomisch und erörtert den Massenbegriff überhaupt nicht. Dabei ist das Hineinspielen der Lichtgeschwindigkeit c um so unvermittelter, als gleichzeitig das Dasein des Äthers in Abrede gezogen wird. Damit verliert die Lichtgeschwindigkeit die Eigenschaft einer durch physikalische Beobachtung ermittelten Größe, obschon diese Größe je nach dem Medium, d. h. je nach der Beimengung von Materie zum Äther größer oder kleiner als z. B. 299 860 km/sec $\pm$ 30 gefunden wurde. Ähnlich wie die Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Medien verschieden ist. Vielmehr wird c für den Relativisten zu einer mystischen „Grenzgeschwindigkeit der Welt", die nach der Speziellen Relativitätstheorie (aber nur nach dieser; die Allgemeine Relativitätstheorie hebt dieses Axiom wieder auf) niemals überschritten werden könne. Und dieses, ohne daß dafür ein empirisch einleuchtender Grund angegeben werden könnte: denn der Äther ist abgeschafft. Tatsächlich liegt eben nur die rein formelle Ursache vor, daß $\cos \psi$ reell bleiben muß. Bei $v > c$ würde er imaginär und $\sin \psi > 1$.

Die K. Th. M. dagegen läßt unsere altbewährte, logisch klare und befriedigende Vorstellung von Raum und Zeit unangetastet und macht lediglich den ohnehin nicht ohne weiteres vorstellbaren Begriff der Masse, die von der alten Dynamik stillschweigend als Konstante behandelt wurde [1]), zu einer Funktion der jeweiligen Translationsgeschwindigkeit des Körpers.

Daß in dieser Theorie die Lichtgeschwindigkeit als Parameter auftritt, leuchtet vollkommen ein. Denn wenn das Vorhandensein eines Äthers angenommen wird, so werden die gegenseitigen Wirkungen zweier bewegter Massen, aller Wahrscheinlichkeit nach, durch eben diesen Äther

[1]) Weil sie da, wo es sinnfällig geprüft werden konnte (mit der Wage), tatsächlich als Konstante erscheint.

übertragen. Die Lichtgeschwindigkeit aber ist offenbar für den Äther ganz ähnlich ein Charakteristikum der Substanz, wie es die Schallgeschwindigkeit für Gase oder sonstige materielle Körper ist[1]). Dabei ist es — auch im „freien Äther" — keineswegs nötig, daß die Lichtgeschwindigkeit eine absolute Konstante sei. Vielmehr ist es sehr wohl denkbar, daß der Äther in der Nähe von Massen, besonders von großen Massen, Modifikationen erleidet, die kleine Änderungen der Lichtgeschwindigkeit mit sich bringen. Überdies liegt dann die Annahme durchaus nahe, daß der so modifizierte Äther an den betreffenden Himmelskörpern haftet und von ihnen mitgeführt wird und daß, je größer die Massen sind, desto mehr Äther mitgeführt wird. Wenn im Gegensatz dazu die Allgemeine Relativitätstheorie eine sogenannte „Metrik des Raumes" als Ursache der Bewegungserscheinungen heranzieht, den Äther aber leugnet, so ist es verstandesmäßig unbefriedigend, der Lichtgeschwindigkeit, also einer Geschwindigkeit eines Lichtquants in einem materie- und ätherfreien Raume oder gar einer ganz abstrakt formulierten Grenzgeschwindigkeit der Welt, die an sich in dem betrachteten dynamischen System gar nicht auftritt, einen Einfluß auf die Bewegungserscheinungen in diesem System zuzuschreiben.

Vom Standpunkt der K. Th. M. aus ist man auch der Notwendigkeit überhoben, mit Lewis und Tolman[2]) postulieren zu müssen, daß hinsichtlich des Impulsvektors und der skalaren kinetischen Energie gewisse Erhaltungssätze bestehen, die gegenüber der Lorentztransformation invariant zu sein haben.

Noch viel weniger benötigt man des vierdimensionalen Raumes, auf den ja bei Behandlung des Atommodells auch der Relativist nicht zurückgreift, ohne den aber die Allgemeine Relativitätstheorie sinnlos wird. In der Heranziehung weiterer Raumdimensionen als der sinnfälligen kann nur eine Rechenmethode erblickt werden, für deren Anwendung oder Nichtanwendung das Ökonomieprinzip entscheidend sein sollte. Nur scheint es, als ob gerade die durch die differentialgeometrische Rechenmethode herbeigeführte Kompliziertheit an sich ein Punkt wäre, auf den die Relativisten besonders stolz[3]) sind, wie auf eine königliche Kunst, die dem Nichtrelativisten zu schwierig wäre.

---

[1]) Womit aber durchaus nicht gesagt sein soll, daß der Äther als eine Art von Gas aufgefaßt und etwa mit der kinetischen Theorie der Gase behandelt werden sollte.

[2]) W. Pauli jr., a. a. O., S. 675.

[3]) Vgl. die Bemerkung von A. Thirring, Naturwissenschaften **13**, 447, 1925, Nr. 21.

Dabei enthält die Allgemeine Relativitätstheorie bekanntlich eine einwandfrei eindeutige Aussage in dynamischer Beziehung überhaupt nicht mehr[1]), und mit der Lorentztransformation, mit der bei krummlinigen Bewegungen nichts mehr anzufangen ist, obwohl sie zu der gesamten Relativistik den Anstoß gab, unterhält sie nur noch die lose Beziehung, daß ihr gegenüber die Kovarianz der neu abgeleiteten Gravitationsformeln gefordert wird. An das Dreikörperproblem mit den Rechenmethoden der Allgemeinen Relativitätstheorie heranzutreten, hat die Relativistik verständigerweise bisher gar nicht versucht. Denn wenn sie schon das Einfache verwickelt gestaltet hat, ist sie hier von vornherein zum Scheitern verurteilt.

Die Wissenschaft hat die Pflicht, eine scharfe Grenzlinie zwischen Relativitätstheorie und K. Th. M. zu ziehen. Aber selbst wenn sie dies noch nicht tun wollte, müssen doch Sätze wie[2]): „Was für die Allgemeine Relativitätstheorie die Perihelbewegung des Merkur bedeutet, das bedeutet für die Spezielle Relativitätstheorie und für die Atomstruktur der Tatsachenkomplex der Feinstruktur", entschieden bestritten werden.

Denn im ersten Falle stellt die Theorie, wie in der neueren Literatur wiederholt bemerkt wurde, die Beobachtungen eben nicht dar[3]). Im zweiten Falle haben wir nicht einmal ein argumentum e silentio, denn die Beobachtungen vermögen über den entscheidenden Punkt, d. h. den Betrag der Perihelbewegung überhaupt nichts auszusagen. Endlich können Atomstruktur und Spezielle Relativitätstheorie nicht als gleichwertige Theorien hingestellt werden, die durch denselben Tatsachenkomplex bewiesen würden. Überdies müßten im Falle des Atommodells (wie dies im Falle des Merkur längst geschah) sämtliche sonstigen möglichen Ursachen für eine Apsidenbewegung sorgfältig, und zwar quantitativ diskutiert werden, was vorderhand kaum möglich erscheint.

Daß die Lorentztransformation (1) nicht unter der Hand als „relativistische Massenveränderlichkeit" bezeichnet werden darf, ist klar. Denn in den Einsteinschen Theorien sind ursprünglich nur Raum und Zeit gegenseitig relativ. In der für das Gravitationsfeld ersonnenen Allgemeinen Relativitätstheorie aber hat der Begriff „Masse" oder gar „relativistische Massenveränderlichkeit" überhaupt keinen Platz.

---

[1]) Vgl. S. Mohorovičić, Astr. Nachr. **223**, 84, Anm. 7, 1924.

[2]) A. Sommerfeld, a. a. O., S. 419.

[3]) Einsteins Theorie verlangt 43″, die neueste Diskussion der Beobachtungen höchstens 28″ bis 39″, was a. a. O., S. 412. Anm. mehr verschwiegen als angedeutet wird.

Die Masse ist dort nur in dem Parameter $\alpha = \frac{\varkappa M}{8\pi}$ (M Sonnenmasse, $\varkappa$ Anziehungskonstante) oder $\alpha = 2\frac{k^2}{c^2}$ (k Gaußsche Konstante, die ebenfalls ein Substitut für die Sonnenmasse ist) versteckt enthalten. Aber gerade dieser Parameter ist eben nicht veränderlich, sondern eine Konstante [1]).

Auch die Energie ist in der Allgemeinen Relativitätstheorie explizite gar nicht mehr zu finden, sondern nur verschleiert in dem bekannten Impulsenergietensor [2]) enthalten. Daher suchen wir dort vergeblich nach einer klaren Definition der kinetischen Energie. Die Definition

$$T = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\cos\psi} - 1\right), \quad \sin\psi = \frac{v}{c} \tag{2a}$$

gehört aus den oben angeführten Gründen nicht der Speziellen Relativitätstheorie an, sondern der K. Th. M. In der Allgemeinen Relativitätstheorie aber ist die Dynamik unter Ausschaltung des Massenbegriffs völlig zur Differentialgeometrie des vierdimensionalen Raumes geworden. Ein Gedanke, der übrigens schon auf Lagrange zurückgeht, nur daß dieser darin lediglich eine Rechenmethode erblickte und nicht daran dachte, Raum und Zeit in gegenseitige funktionelle Abhängigkeit zu bringen.

Nun entsteht die Frage, wie groß die Perihelbewegung für die K. Th. M. sei.

Nennt man $p = a(1 - e^2)$ den Parameter der Ellipse, a ihre große Halbachse, e ihre Exzentrizität, k die Gaußsche Konstante und schreibt $\frac{k}{c} = A$ [3]), so ist nach den relativistischen Methoden in der Speziellen Relativitätstheorie die Perihelbewegung [4]) während eines Planetenumlaufs $\Delta\varpi = \frac{\pi \cdot A^2}{p}$, was für den Merkur 7″ im Jahrhundert ergibt. Auch ich

---

[1]) So wenigstens unzweifelhaft die Allgemeine Relativitätstheorie, wie sie von Einstein geschaffen wurde. Was sich mit einem veränderlichen α erzielen läßt, davon am Schluß.

[2]) Vgl. W. Pauli jr., a. a. O., S. 638, 682, 720.

[3]) Man darf A kurzerhand die Aberrationskonstante nennen, obwohl die Astronomie unter letzterer gewöhnlich den Ausdruck $\frac{k}{c \cdot \sqrt{1 - e^2} \cdot \sin 1''}$ versteht, worin e die Exzentrizität der Erdbahn bedeutet. Da $e < 0{,}017$, ist der Unterschied $< 0{,}2$ Prom.; somit unmerklich.

[4]) F. Kottler, a. a. O., S. 212.

war [1]) bis jetzt des Glaubens, dieser Betrag gelte auch für die K. Th. M. Doch kamen mir Bedenken, so daß ich die Aufgabe einmal nach der Methode behandelte, die E. T. Whittaker in seiner „Analytischen Dynamik der Punkte und starren Körper“ [2]) vorträgt.

Die Sonnenmasse sei M, die Planetenmasse m, die Anziehungskonstante f; der Radiusvektor (d. h. die gegenseitige Entfernung der Mittelpunkte von M und m) sei r. In der K. Th. M. ist wie oben (2a) die kinetische Energie für den Planeten definitionsgemäß

$$T = c^2 (m - m_0) = m_0 c^2 \frac{1 - \cos \psi}{\cos \psi}, \quad \text{für } \sin \psi = \frac{v}{c}, \tag{3}$$

wofür man, wie eine einfache Rechnung zeigt, auch schreiben kann

$$T = \frac{m_0 v^2}{\cos \psi (1 + \cos \psi)} . \tag{3a}$$

Sieht man dies als die Gesamtenergie des Systems an, so enthält diese Annahme die stillschweigende Voraussetzung, daß der Zentralkörper im Raume fest wäre. Streng genommen trifft dies aber nicht zu und man hat auf die Massenveränderlichkeit auch des Zentralkörpers Rücksicht zu nehmen. Betrachtet man in (2) v als relative Geschwindigkeit nicht nur des Planeten bezogen auf die Sonne, sondern auch der Sonne bezogen auf den Planeten, so wird die kinetische Energie des gesamten Systems offenbar

$$T = c^2 (M_0 + m_0) \frac{1 - \cos \psi}{\cos \psi}, \tag{3b}$$

und da man offenbar die Masseneinheit beliebig wählen, also $M_0 + m_0 = 1$ setzen kann, darf man schreiben

$$T = c^2 \frac{1 - \cos \psi}{\cos \psi} = \frac{v^2}{\cos \psi (1 + \cos \psi)} . \tag{3c}$$

Die Durchführung der Rechnung zeigt indessen, daß die Formel (3a) (fester Zentralkörper) und die Formel (3c) hinsichtlich des Effekts der kinetischen Energie dasselbe Schlußergebnis liefern, weil, wie man sich bei der Durchrechnung überzeugen kann, bei Anwendung von (3a) der Faktor m_0 aus der Endformel wieder herausfällt [3]).

Nicht ebenso verhält es sich hinsichtlich der potentiellen Energie. Da wir nicht wissen, wo sie eigentlich ihren Sitz hat, läßt sich von vorn-

---

[1]) Ann. d. Phys. **72**, 229, 1923; vgl. ZS. f. Phys. **25**, 239 (17), 1924, so auch A. Wilkens, F. Wacker, W. de Sittler, vgl. F. Kottler, a. a. O., S. 171, Anmerkung 10, 11, 12.

[2]) 1924 übersetzt von F. und K. Mittelsten-Scheid, S. 333, 334.

[3]) Welche Masseneinheit gewählt wird, ist also hier ganz gleichgültig.

herein darüber streiten, ob die Beziehung (2) gleichzeitig auch in die potentielle Energie

$$V = -\frac{f}{r}(M + m)$$

eingeführt werden darf oder nicht. Im letzteren Falle[1]) hätte man $M = M_0$ und $m = m_0$ zu setzen und man hätte mit der in der Astronomie üblichen Bezeichnung $f \cdot M_0 = k^2$, wenn die Sonnenmasse als Einheit gewählt wird,

$$V = -\frac{k^2(1 + m)}{r}. \tag{4a}$$

Im ersten Falle wäre bei festem Zentralkörper

$$V = -\frac{f}{r}\left(M_0 + \frac{m_0}{\cos\psi}\right), \tag{4b}$$

was aber bei der Kleinheit[2]) von m_0 und von $\frac{v^2}{c^2}$ praktisch auf dasselbe hinausläuft, wie das vorige. Dagegen wäre im ersten Falle, bei beweglich angenommenem Zentralkörper,

$$V = -\frac{f}{r}\frac{M_0 + m_0}{\cos\psi}. \tag{4c}$$

Alle drei Fälle können[3]) somit durch

$$V = -\frac{k^2}{r}\cos^{2\sigma}\psi \tag{4d}$$

behandelt werden, worin für Fall (4a) und (4b) nachträglich $\sigma = 0$, für Fall (4c) $\sigma = -\frac{1}{2}$ zu setzen ist.

Wählt man als abhängige Veränderliche der Aufgabe Polarkoordinaten $q_1 = w$, $q_2 = r$, wo $x = r \cdot \cos w$, $y = r \cdot \sin w$ ist, so ist offenbar

$$v^2 = \dot{q}_2^2 + q_2^2 \dot{q}_1^2. \tag{5}$$

Die Impulskoordinaten sind nach bekannten Formeln der Dynamik

$$p_i = \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i}(T - V) \qquad (i = 1, 2).$$

---

[1]) Ebenso für das Atommodell, wo an Stelle von M und m die konstanten Ladungen des Kerns und des Elektrons treten.

[2]) $\frac{m}{M} < \frac{1}{6000000}$.

[3]) Wenn man sich überdies erlaubt, $m \sim {}^1/_6 \cdot 10^{-6}$ gegen die Einheit zu vernachlässigen.

Dies gibt [1]) mit (3c) und (4d)

$$p_1 = q_2^2\, q_1 \cos^{-3}\psi; \quad p_2 = q_2 \cos^{-3}\psi, \tag{6}$$

also

$$\dot{q}_1 = p_1\, q_2^{-2} \cos^3\psi; \quad \dot{q}_2 = p_2 \cos^3\psi. \tag{7}$$

Aus (7), (5) und (3c) folgt

$$T = (1 + \cos\psi)^{-1} \cdot \cos^5\psi \cdot (p_2^2 + p_1^2\, q_2^{-2}). \tag{8}$$

Nun ist die Hamiltonsche Funktion [2])

$$H = p_1 \dot{q}_1 + p_2 \dot{q}_2 - T + V,$$

d. h. mit (6), (7), (8) und (4d):

$$H = (p_2^2 + p_1^2\, q_2^{-2}) \cdot \frac{\cos^3\psi + \cos^4\psi - \cos^5\psi}{1 + \cos\psi} - \frac{k^2}{r} \cos^{2\sigma}\psi. \tag{9}$$

Das Whittakersche Verfahren ist nun kurz folgendes: Wenn h eine Integrationskonstante ist, so gibt die Auflösung der Gleichung $H + h = 0$ nach p_1 sofort $p_1 = -K(p_2, q_2, h)$. Die Funktion K enthält q_1 nicht, ist folglich ein Integral des transformierten kanonischen Systems

$$\frac{dq_2}{dq_1} = \frac{\partial K}{\partial p_2}; \quad \frac{dp_2}{dq_1} = -\frac{\partial K}{\partial q_2}.$$

Man wiederholt das Verfahren und setzt $K = -g$, wo g eine neue Integrationskonstante ist. So bleibt schließlich die einzige Gleichung

$$\frac{dq_1}{dq_2} = \frac{\partial L}{\partial g}, \tag{10}$$

wo $L = -p_2$ ist und nur noch die Variable q_2 enthält, so daß (10) durch eine Quadratur integriert werden kann.

In unserem Falle folgt aus $H + h = 0$ und (9) zunächst

$$p_2^2 + p_1^2\, q_2^{-2} - W = 0 \quad \text{und} \quad p_1^2 + p_2^2\, q_2^2 = q^2\, W,$$

wo

$$W = \Phi \cdot \left[\frac{k^2}{r} \cos^{2\sigma}\psi - h\right]; \quad \cos^{2\sigma}\psi \simeq 1 - \sigma\frac{v^2}{c^2} \tag{11}$$

und

$$\Phi = \frac{1 + \cos\psi}{\cos^3\psi + \cos^4\psi - \cos^5\psi} \sim 2\left(1 + \lambda \cdot \frac{v^2}{c^2}\right); \quad \lambda = \frac{3}{4} \tag{12}$$

---

[1]) In den Ausdrücken (6) für p_i entsteht (wegen des partiellen Differentialquotienten von V) streng genommen noch ein kleines Zusatzglied $= -\frac{\sigma}{r}\frac{k^2}{c^2}$ zu $\cos^{-3}\psi$. Es fällt aber aus (9) bis auf Größen der Ordnung A^4 wieder heraus, wie man sich bei der Durchrechnung leicht überzeugt. Für $\sigma = 0$ ist die Frage völlig belanglos.

[2]) Siehe z. B. Whittaker, a. a. O., S. 280, 281 und S. 41.

ist. Man erhält weiter

$$g = (W q_2^2 - p_2^2 q_2^2)^{1/2} \text{ und } p_2 = -L = (W - g^2 q_2^{-2})^{1/2},$$

und (10) wird zu

$$\frac{dq_1}{dq_2} = \frac{dw}{dr} = \frac{\partial L}{\partial g} = \frac{g}{r^2}\left(W - \frac{g^2}{r^2}\right)^{-1/2}. \tag{13}$$

Führt man in (13) die Näherungsausdrücke (11), (12) für W und Φ ein und erinnert sich, daß man in diesen wegen des kleinen Faktors $\frac{1}{c^2}$, wie in der reinen Ellipse, $v^2 = k^2\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right)$ setzen darf, so erhält man zunächst [1])

$$W = 2\left\{\frac{k^2}{r}\left[1 + (\lambda - \sigma) A^2\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right)\right] - h\left[1 + \lambda A^2\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right)\right]\right\}$$

und, indem man $\frac{1}{r} = u$ setzt, statt (13)

$$-\frac{dw}{du} = g\left[-2h_1 + 2k_1^2 u - g_1^2 u^2\right]^{-1/2}, \tag{14}$$

worin

$$h_1 = h(1 - \lambda A^2 a^{-1}),\ k_1^2 = k^2(1 - 2h\lambda k^{-2} A^2 - (\lambda - \sigma) A^2 a^{-1})$$

und

$$g_1^2 = g^2[1 - 4k^2 g^{-2}(\lambda - \sigma) A^2] \tag{15}$$

ist. Gleichung (14) gibt integriert

$$w + \text{const} = g \cdot g_1^{-1} \cdot \arccos\left(-1 - \frac{g_1^2}{k_1^2} u\right) \cdot \left(1 - 2h_1 \frac{g_1^2}{k_1^4}\right)^{-1/2}.$$

Hieraus folgt, wenn ϖ eine Integrationskonstante ist, und wenn statt u wieder $\frac{1}{r}$ gesetzt wird,

$$r = \frac{a_1(1 - e_1^2)}{1 + e_1 \cos(n w - \varpi)}, \tag{16}$$

worin wegen (15)

$$n = \frac{g_1}{g} \simeq 1 - 2k^2 g^{-2}(\lambda - \sigma) A^2 \tag{17}$$

ist und

$$a_1(1 - e_1^2) = \frac{g_1^2}{k_1^2},\quad e_1 = \left(1 - 2h_1 \frac{g_1^2}{k_1^4}\right)^{-1/2}.$$

Aus dem Vergleich dieser beiden Ausdrücke folgt

$$h_1 = \frac{k_1^2}{2a_1},\ g_1^2 = (1 - e_1^2) a_1 k_1^2.$$

---

[1]) Wie oben ist $A = k/c$.

Gleichung (16) zeigt, daß eine Ellipse von nur ganz wenig geänderter Halbachse und Exzentrizität mit langsam beweglichem Perihel beschrieben wird. In (17) darf man $\frac{g^2}{k^2} \sim a(1-e^2) = p$ setzen, wie denn überhaupt der Unterschied zwischen k_1, h_1, a_1, e_1 und k, h, a, e keine Rolle spielt. Dagegen ist $n = \frac{g_1}{g}$ von entscheidender Bedeutung. Eine einfache Überlegung zeigt, daß sich das Perihel während eines Planetenumlaufs vorwärts bewegt um

$$\Delta \varpi = 2\pi\left(\frac{1}{n} - 1\right) = \frac{4}{p}(\lambda - \sigma) A^2 \pi. \tag{18}$$

Da nun $\lambda = \frac{3}{4}$ und σ unter den Voraussetzungen (4a) und (4b) = Null, unter der Voraussetzung (4c) aber $= -\frac{1}{2}$ ist, so folgt für die beiden ersten Fälle

$$\Delta \varpi = \frac{3 A^2 \pi}{p}. \tag{19}$$

Das gibt für Merkur 21,6″ im Jahrhundert. Im dritten Falle hätte man $\Delta \varpi = \frac{5 A^2 \pi}{p}$, was 35,9″ säkular entspricht. Es ist bemerkenswert, daß die beiden Werte, die nach E. Grossmann[1]) am besten den Beobachtungen genügen, nämlich 29″ bzw. 38″, nur wenig größer sind, als die mit Hilfe der Whittakerschen Formeln für die K. Th. M. erhaltenen Beträge.

Bemerkt mag noch werden, daß dasselbe Ergebnis (21,6″ bzw. 35,9″) sich natürlich auch mit dem Rechenverfahren der Allgemeinen Relativitätstheorie erzielen läßt, nämlich entweder mit der Substitution[2]):

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = -\left(1 \mp \frac{\alpha}{4r}\right), \quad g_{44} = -\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right),$$

übrige $g_{ik} =$ Null in die Einsteinschen Bewegungsgleichungen oder mit der Substitution:

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = -1; \quad g_{44} = -\left(1 - \frac{\alpha}{r} \mp \frac{\alpha^2}{4r^2}\right),$$

übrige $g_{ik} =$ Null. In meiner früheren Bezeichnung[2]) heißt dies entweder $j = 0$, $q_2 = 0$, $h = \mp\frac{1}{4}$ oder $j = 0$, $h = 0$, $q_2 = \pm\frac{1}{4}$. Indessen lege ich auf diesen relativistischen Seitenblick nur insofern einen

---

[1]) ZS. f. Phys. 5, 280, 1921.

[2]) Vgl. ZS. f. Phys. 28, 331, 1924, Formeln (9) und (10). Obere Zeichen für 21.6″, untere für 35,9″.

Wert, als er wiederum die Vieldeutigkeit der Allgemeinen Relativitätstheorie beleuchtet.

Auf dem Boden der Allgemeinen Relativitätstheorie könnte man auf den Gedanken verfallen, die Konstante $\alpha = 2\frac{k^2}{c^2} = 2A^2$ dieser Theorie zu einer Veränderlichen [1]) zu machen. Man könnte etwa $\alpha = \frac{\alpha_0}{\cos\psi}$ setzen, dann wird, da im Gravitationsfelde $\cos\psi = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}$ sehr nahe [2]) $\sim \left(1 - \frac{2A^2}{r}\right)^{1/2}$ ist, $\alpha \simeq \alpha_0\left(1 + \frac{A^2}{r}\right) = \alpha_0\left(1 + \frac{\alpha}{2r}\right)$. Und während man gewöhnlich $g_{44} = -\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)$ annimmt, hätte man jetzt $g_{44} = -\left(1 - \frac{\alpha_0}{r\cos\psi}\right) \sim -\left(1 - \frac{\alpha_0}{r} - \frac{\alpha_0^2}{2r^2}\right)$ und hiermit [3]) $q_2 = -\frac{1}{2}$. Mit diesem Wert und mit $g_{11} = g_{22} = g_{33} = -1$, übrige $g_{ik} =$ Null würde man [4]) $\Delta\varpi = 6\frac{A^2\pi}{p}$, d. h. den Einsteinschen Wert erhalten, und zwar auf eine einfachere und anschaulichere Weise [5]). Indessen halte ich ihn, ebenso wie die ganze Methode, für unzutreffend.

Sieht man nicht nur von allen relativistischen Hypothesen Einsteins, sondern auch von der Hypothese der Massenveränderlichkeit überhaupt ab, denkt sich dagegen das Anziehungsgesetz aus einem Potential [6])

$$c^2\left(\frac{1}{\cos\psi} - 1\right)$$

abgeleitet, das analog gebaut ist, wie oben der Ausdruck (2a) für die kinetische Energie, so wird dieses Potential wegen $\cos\psi = \left(1 - \frac{2A^2}{r}\right)^{1/2}$ zu $\frac{k^2}{r}\left(1 + \frac{3}{2}\frac{A^2}{r} + \cdots\right)$ und damit das zugehörige Anziehungsgesetz zu

---

[1]) Was meines Wissens bis jetzt noch nicht vorgeschlagen wurde, aber immerhin zu begründen wäre.

[2]) Vernachlässigung von $A^2 a^{-1}$ gegen die Einheit.

[3]) ZS. f. Phys. **28**, 331, 1924, Formel (10).

[4]) Siehe vorige Anmerkung, $j = 0$, $h = 0$.

[5]) Damit würde auch das Zusatzglied q_2 annehmbarer, freilich δ [a. a. O., S. 330 (4)] $= -1$, also die Determinante der g_{ik} verschieden von 1.

[6]) Natürlich nicht zu verwechseln mit der Funktion $L = T - V$, die Lagrangesche Funktion oder „kinetisches Potential" genannt wird.

$-\frac{k^2}{r^3}\left(1+3\frac{A^2}{r}+\cdots\right)$. Dies liefert aber ohne weiteres [1]) eine Perihelbewegung von $\Delta\varpi = \frac{3A^2\pi}{p} = 21{,}6''$ im Jahrhundert für Merkur.

Ein Potential $c^2\left(\frac{1}{\cos\psi}-1\right)$ ist also vom rein formellen Standpunkt aus dynamisch gleichwertig [2]) mit der Hypothese $T = m_0 c^2\left(\frac{1}{\cos\psi}-1\right)$.

Zusammenfassend darf man wohl sagen: Auch die Whittakerschen Formeln zeigen erneut, daß für die Himmelsmechanik, wie für die Atomtheorie weder die spezielle noch die Allgemeine Relativitätstheorie notwendig ist, vielmehr die alte klassische Dynamik mit der Zusatzhypothese von der Massenveränderlichkeit („K. Th. M.“) durchaus ausreicht.

Ludwigsburg, 17. Oktober 1925.

---

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **25**, 239, 1924, Formel (18); Ann. d. Phys. **72**, 231, 1924.

[2]) Womit ich aber keineswegs beabsichtige, für dieses Potential Stimmung zu machen.

Über die Messung magnetischer Felder mit Hilfe stromdurchflossener Flüssigkeitsstrahlen.

Von **Gustav Schmaltz** in Offenbach a. M.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1925.)

Die Bahnkurve eines stromdurchflossenen Flüssigkeitsstrahles im Magnetfeld wird bei horizontaler Anfangsgeschwindigkeit und geeigneter Abgleichung der Stromstärke geradlinig. In diesem Falle ist die ablenkende Kraft gleich dem Gewicht eines Strahlelementes und wird so bequem meßbar.

Die nachstehend beschriebene Methode zur Messung magnetischer Felder benutzt die Deformation eines frei ausfließenden stromdurchflossenen Quecksilberstrahles im Magnetfelde[1]). An einem Strahlelement

Fig. 1.

greifen als aufgeprägte Kräfte an: die Schwerkraft und die Kraft III, wo I die Stromstärke und II die Stärke des magnetischen Feldes senkrecht zur Strahlaxe ist. Die Kraft III steht senkrecht zu den

[1]) Die Deformation stromdurchflossener Flüssigkeitsstrahlen im Magnetfelde wurde schon von Davy beobachtet. Phil. Trans. 1823, S. 153. Eine weitergehende Untersuchung der Erscheinungen bei S. P. Thompson, Phil. Mag. (5) 8. 504, 1879.

Kraftlinien des Feldes und der Richtung der jeweiligen Geschwindigkeit eines Strahlelementes. Die Gestalt eines solchen Strahles ist die Bahn seiner Elemente. Für sie gilt dieselbe Gleichung, wie die, welche die Bewegung eines Elektrons im gekreuzten elektrischen und magnetischen Felde beherrscht. Dieses bewegt sich, wie bekannt, auf einer Zykloide. Von ihr kann im aktuellen Experiment mit Hilfe von Flüssigkeitsstrahlen im allgemeinen nur ein kurzes Stück erzeugt werden. Fig. 1 zeigt z. B. die Photographie eines mit vertikaler Anfangsgeschwindigkeit ausfließenden Quecksilberstrahles bei Stromdurchgang im horizontalen Magnetfelde. Läßt man den Strahl mit horizontaler Anfangsgeschwindigkeit ausfließen, so werden die Verhältnisse besonders einfach dann, wenn man die Stromstärke so abgleicht, daß die ablenkende Kraft III gleich dem Gewicht eines Strahlelementes wird. Dann fließt der Strahl geradlinig mit seiner Anfangsgeschwindigkeit weiter.

Diesen Grenzfall kann man zu einer recht genauen Methode zur Messung magnetischer Felder (natürlich umgekehrt auch von Stromstärken)

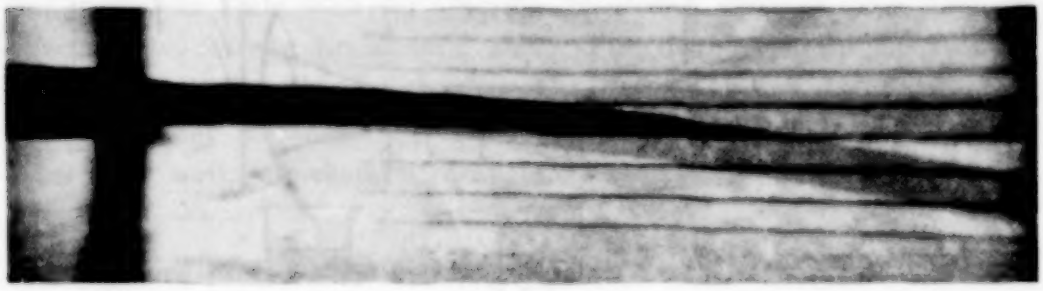


Fig. 2.

verwenden. Fig. 2 zeigt einen derartigen Strahl von 1 mm Durchmesser im unabgelenkten Zustand und bei Kompensation des Schwerefeldes durch die elektrodynamische Wirkung.

Die Versuchsanordnung ist sehr einfach und läßt sich leicht improvisieren: Aus einer gerade abgeschliffenen, vollkommen runden Kapillare fließt ein Strahl Quecksilber gegen ein gekrümmtes Platinblech als Elektrode. Der andere Pol liegt im Quecksilbergefäß, aus welchem der Austritt erfolgt. Der Strahl fließt z. B. in einer Querschnittsebene der auszumessenden Spule oder zwischen den Polen des Magnetes usw. Die Orientierung ist so, daß die Kraftlinien den Strahl horizontal schneiden. Man reguliert die Stärke des den Strahl durchfließenden Stromes derart, daß Kompensation eintritt, d. h. daß der Strahl vollkommen geradlinig ausfließt.

In diesem Falle wird (vgl. Fig. 3[1])

$$III = \varrho \cdot q_0 \cdot g, \tag{1}$$

$$II = \frac{d^2 \varrho \cdot g}{I} \frac{\pi}{4} \tag{2}$$

oder, wenn die Strahldicke d in Zentimeter und die Stromstärke in Ampere gemessen wird, bei Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf ϱ

$$II = 104\,400 \frac{d^2}{I} [1 - 181 . 10^{-6} (t - 18)]. \tag{2a}$$

Bei allen normalen Fällen, also wenn die Stromstärke im richtigen Verhältnis zum Strahldurchmesser steht, kann das Korrektionsglied in der eckigen Klammer vernachlässigt werden. Es haben sich folgende Verhältnisse als zweckmäßig erwiesen: Länge des Strahles 2 bis 5 cm. Danach ergibt sich die lineare Ausdehnung, die das zu messende Feld

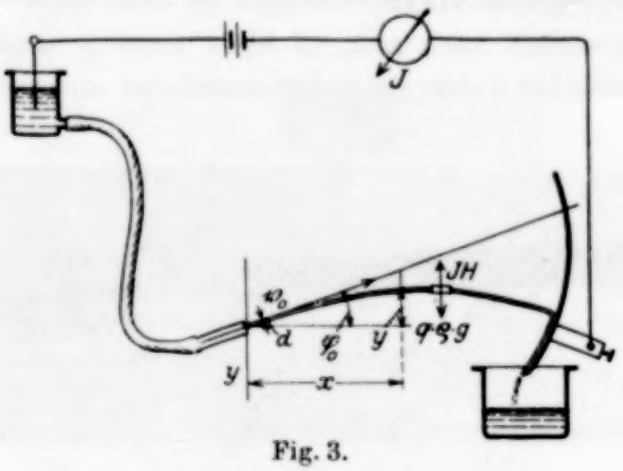


Fig. 3.

etwa haben kann bzw. haben muß. Durchmesser des Strahles 0,05 bis 0,1 cm. Ausflußgeschwindigkeit möglichst klein, jedoch nicht unter etwa 60 cm/sec, d. h. Druckhöhe etwa 2 bis 4 cm. Strombelastung maximal für $d = 0{,}05$ cm etwa 5 Amp., für $d = 0{,}1$ cm 20 Amp. Mit einem Strahl von $d = 0{,}1$ cm wird dann im Falle der Kompensation $II = 1044$. Man kann also bei einer Belastung mit $I = 20$ Amp., die der Strahl noch eben gut verträgt, ein kleinstes Feld von

$$H_{min} = 52 \text{ Gauß}$$

und mit

$$I = 0{,}02 \text{ Amp.}$$

ein Feld von

$$H_{max} = 52\,000 \text{ Gauß}$$

bequem messen.

[1]) In der Figur ist der allgemeinere Fall des nicht horizontal austretenden Strahles gezeichnet.

Solange keine vollkommene Kompensation vorhanden ist, d. h. wenn der Strahl gekrümmt ist, ändert sich seine Gestalt mit der Ausflußgeschwindigkeit. Fließt jedoch der Strahl vollkommen geradlinig aus, so ist seine Gestalt und Lage unabhängig von der Ausflußgeschwindigkeit. Das ist ein außerordentlich scharfes Kriterium für die erreichte Kompensation. Man beobachtet ein Strahlelement im Mikroskop. Nun ändert man die Zuflußgeschwindigkeit etwa durch rhythmisches Zusammendrücken des Zuführungsschlauches zwischen den Fingern. Hat dann der Strahl eine wenn auch nur noch ganz schwache Krümmung, dann sieht man ihn im Mikroskop deutlich auf und ab zucken. Ist er jedoch streng geradlinig, so bleibt er auch bei nahezu vollkommener Drosselung vollkommen ruhig. Die Amplitude dieser Bewegung des Strahles hängt ab von der Größe der Geschwindigkeitsänderung. Bei der praktischen Ausführung mißt man den Strahldurchmesser mit dem Okularmikrometer. Hierbei ist zu beachten, daß nur bei vollkommener Kompensation die Geschwindigkeit des Strahles in allen seinen Teilen dieselbe ist (abgesehen von dem verschwindenden Einfluß der Luftreibung) und daher nur in diesem Falle auch der Querschnitt überall derselbe. Die Ausflußöffnung muß streng kreisförmig sein. Für den gegenteiligen Fall ist das Auftreten der Rayleighschen Kapillarwellen auf der Strahloberfläche ein sehr empfindliches Kriterium. Die Genauigkeit der Methode kann sehr weit getrieben werden. Dies zeigt folgende Rechnung (vgl. Fig. 3):

Es wird in der Nähe der horizontalen Ausflußstelle

$$y = \frac{b}{2v^2} \cdot x^2.$$

Hierin ist die Beschleunigung

$$b = \frac{IH}{q\varrho} - g,$$

für $b = 0$ wird $y = 0$.

Bei schwacher Krümmung (in der Nähe der Kompensation) wird

$$y = \frac{x^2}{2v_0^2}\left(\frac{IH}{q\varrho} - g\right). \tag{3}$$

Die relative Empfindlichkeit findet sich daraus

$$\frac{d\,(IH)}{dy} = \frac{2v_0^2 q\varrho}{x^2}.$$

Für mittlere Verhältnisse mit $v_0 = 70$ cm/sec, $d = 0{,}1$ cm, $x = 3$ cm wird, wenn man die eben wahrnehmbare Abweichung des Strahles gleich 0,01 cm setzt:

$$d\ (III) = 1{,}1 \text{ Gauß}.$$

Nach Gleichung (2) wird aber in diesem Falle die zu messende Größe $III = 1044$. Dies entspricht einer relativen Genauigkeit der Messung von 0,1 Proz. Bei sorgfältigem erschütterungsfreien Aufbau und guter Optik läßt sich diese noch leicht steigern. Die absolute Genauigkeit der Messung hängt natürlich in erster Linie von der Genauigkeit ab, mit der der Strahlquerschnitt bestimmt werden kann. Bei Strahlen von dem zu derartigen Messungen zweckmäßigen Durchmesser von 0,1 cm wird man den Querschnitt wohl kaum genauer als mit ± 2 Proz. bestimmen. Man kann den Strahlquerschnitt natürlich auch aus einer Wägung des in der Zeiteinheit ausgeflossenen Quecksilbers und der Ausflußgeschwindigkeit bestimmen. Doch dürfte die letztere wegen der Reibungseinflüsse usw. aus der Druckhöhe auch nicht mit größerer Genauigkeit zu bestimmen sein. Damit ist die absolute Genauigkeit begrenzt.

Ich habe nach der beschriebenen Methode das Feld in Spulen und zwischen den Polschuhen von Elektromagneten bestimmt.

Offenbach a. M., Privatlaboratorium.

Weitere Untersuchungen über entgaste Elektroden im Vakuum[1]).

Von **Alexander Janitzky** aus Kamjanetz-Podilsk in der Ukraine.

(Mitteilung aus dem Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin in Frankfurt a. M., Direktor: Professor Dr. Fr. Dessauer.)

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1925.)

Es werden einige Versuche beschrieben, welche zeigen, daß die Günther-schulzesche Erklärung der Erscheinungen in Vakuumröhren mit entgasten Elektroden durch Glaswandladungen nicht hinreichend ist.

A. Erscheinungen in den Ionenröhren. Im Jahre 1922 hat der Verfasser in der ZS. f. Phys. folgende Versuche beschrieben[2]). In einem Ionen-Vakuumrohr mit vier Plattenelektroden wurden zwei gegenüberliegende zum Stromdurchgang benutzt, wobei sich die Kathode erhitzte; sie gab infolge des Stromdurchganges und der Erhitzung das in ihr gelöste Gas ab. Bei genügend weit getriebener Entgasung zeigte sich, daß diese Elektrode (z. B. I in Fig. 1) bei kommutiertem Strome nicht mehr als Anode dienen konnte, während sie als Kathode weiter verwendbar war. Wurde die Entgasung noch weiter getrieben, so versagte die Elektrode nun auch als Kathode. Es fand zwischen den benutzten beiden Elektronen I und III überhaupt keine Entladung mehr statt, selbst bei 35 bis 40 cm Parallelfunkenstrecke, obwohl der Gasdruck ein solcher war, daß zwischen den anderen beiden Elektroden II und IV bei 10 bis 15 cm Parallelfunkenstrecke eine Entladung von 3 bis 4 mA stattfand.

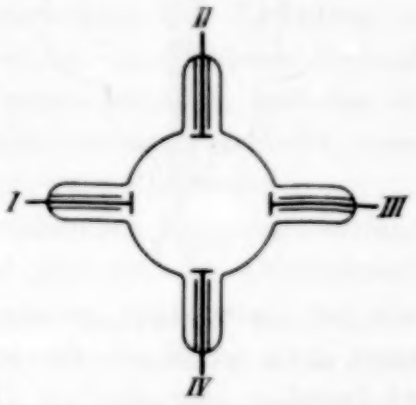


Fig. 1.

Im Februar des laufenden Jahres hat Güntherschulze eine Arbeit über Zündspannungserhöhung am Wehnelt-Ventil veröffentlicht[3]). Dieses Ventil hat die Form von Fig. 2 und dient als Gleichrichter für Spannungen bis 6000 Volt. Bei zunehmendem Metallbeschlag steigt seine Zündspannung mehr und mehr an, bis sie schließlich 6000 Volt über-

[1]) Diese Arbeit wurde auf der Sitzung des Gauvereins Hessen am 18. Juli 1925 im Physikalischen Institut der Universität Gießen vorgetragen.

[2]) Al. Janitzky, ZS. f. Phys. **11**, 22—30, 1922.

[3]) Güntherschulze, ebenda **31**, 606—616, 1925.

schreitet, und kein Stromdurchgang mehr stattfindet. Doch genügt schon die bloße Annäherung der Hand an den Anodenast A, um das Ventil wieder zum Zünden zu bringen. Wird aber ein Stanniolring außen um den Anodenast gelegt und geerdet oder, noch besser, mit der Anode verbunden, so sinkt die Zündspannung wieder auf ihren normalen Wert oder sogar noch tiefer.

Zur Erklärung dieser Erscheinung macht Güntherschulze folgende Hypothese: Die von der Glühkathode austretenden Elektronen gehen an die Glaswand und laden ihre Oberfläche auf. Solange im neuen Ventil die leitende Wasserhaut des Glases noch nicht verschwunden ist, kriechen diese Ladungen zur Anode und werden dort neutralisiert. Wenn sich aber durch Kathodenzerstäubung auf der Glaswand Metall niederschlägt,

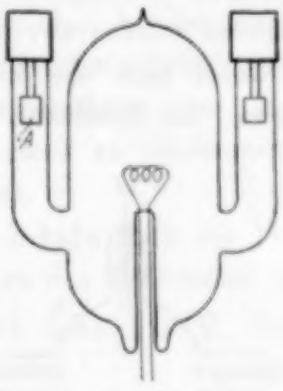


Fig. 2.

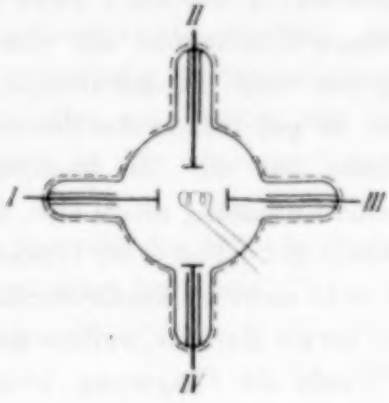


Fig. 3.

welches die Wasserhaut zerstören soll, so verschwinden diese Ladungen nicht mehr, sondern rufen einen Raumladungseffekt hervor, so daß die Elektronen nicht mehr zur Anode gelangen. Wird nun um den Anodenast ein Stanniolring herumgelegt und mit der Anode verbunden, so bindet er die Ladungen auf der Glaswand, so daß diese ihre abschirmende Wirkung verlieren. Die Versuche des Verfassers mit der Vierelektrodenröhre erklärt Güntherschulze mit der Schirmwirkung der Ladungen auf der Glaswand.

Um diese Frage klarzustellen, sind folgende Versuche gemacht worden. Es wurde in die Vier-Elektroden-Röhre ein Glühdraht eingeführt (Fig. 3). Die Kupferplatten der Elektrode I, II und III wurden tief in das Röhreninnere vorgeschoben, wobei der tragende Stift innerhalb des Kugelraums der Röhre frei aus dem umgebenden Glasröhrchen heraustrat. Sobald beim Auspumpen der Gasdruck auf $3{,}8 \cdot 10^{-2}$ mm Hg gesunken war, wurde der Stromübergang zwischen den einzelnen Elektroden

untersucht. 13 bis 14 kV Gleichspannung ergaben 3 bis $3^1/_2$ mA in beliebiger Richtung. Darauf wurde weiter gepumpt, und die Elektrode I schließlich im Hochvakuum durch Elektronenbombardement entgast. Nach der Entgasung ging wieder bei $3{,}8 \cdot 10^{-2}$ mm Hg selbst bis zu 26 kV zwischen den Elektroden I und III kein Strom mehr über, während er zwischen II und III oder II und IV bei 12 kV 4 mA betrug. Bei weiteren Versuchen schwärzte sich die Röhre etwas. Um die von Güntherschulze angenommenen Aufladungen unschädlich zu machen, wurden die Elektrodenhälse und die angrenzenden Teile der Kugeloberfläche mit Stanniol belegt, das mit den betreffenden Elektroden verbunden war. Nun wurde pulsierende Gleichspannung von 32 kV eff. an die Elektroden I und III gelegt. Wenn I Anode war, ging kein Strom über; als Kathode ließ I 3,5 mA bei 30 kV eff. (am Transformator gemessen) durch (Druck $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg). Zwischen den Elektroden II und IV betrug der Strom 4 mA bei 28 kV eff. Die Stromabnahme bei der Entgasung ist also nicht durch irgendwelche Wandaufladungen verursacht, und wir sind berechtigt, unsere Erklärung des Vorganges aufrecht zu erhalten, dahingehend, daß die Abnahme und Unterbrechung der Entladung in Ionenröhren auch durch den Entgasungszustand der Elektrode bedingt sein kann. Auch zeigt der beschriebene Versuch deutlich, daß eine als Anode versagende Elektrode als Kathode weiter verwendbar bleibt, wenn der Strom auch geringer ist als bei nicht entgaster Elektrode.

Die Tatsache, daß die Elektrode in bestimmtem Entgasungszustand zuerst als Anode versagt, ist besonders gut geeignet, die Abhängigkeit dieser Erscheinung von dem Entgasungszustande, nicht aber von den Wandladungen zu zeigen, da kein Strom durch die Röhre ging, wenn die Elektrode I Anode und die Elektrode III Kathode war, während der Strom nach dem Umpolen 3,5 mA betrug. Ein Einfluß von Aufladungen der Glaswand erscheint ausgeschlossen, wegen der tiefen Einführung der Elektroden in den Kugelraum der Röhre und wegen des äußeren Stanniolbelags.

Man könnte noch einwenden: Wenn nicht durch Aufladungen, so könnte der die Elektrode I zunächst umgebende Teil der Glaswand doch durch das zur Entgasung nötige längere Elektronenbombardement dieser Elektrode irgendwie verändert sein gegen die Umgebung der Elektrode III und diese Veränderung könnte die aus der Elektrode III austretenden Elektronen verhindern die Elektrode I zu erreichen; außerdem könnte die Anwesenheit der Glühkathodendrähte ebenfalls eine Unsymmetrie bringen.

Um diesen Einwand zu entkräften, wurde eine neue Röhre wieder genau nach Fig. 3 gebaut. Doch wurde die Elektrode I aus einem neuen Kupferstück gefertigt, während als Elektrode III eine schon bei dem ersten Versuch gut entgaste Elektrode benutzt wurde. Diese alte Elektrode III wurde zunächst bei intermittierendem Stromdurchgang eine Stunde lang durch Elektronenbombardement gut entgast. Dann wurde die neue Elektrode I in derselben Weise sechs Stunden lang entgast, wobei ihre Glaswandumgebung sichtbar geschwärzt wurde. Nach diesen beiden Entgasungen zeigte sich, daß man, um durch Elektronenbombardement weiteren Gasaustritt aus Elektrode III hervorzurufen, zwei- bis dreimal solange den Strom durchschicken mußte, wie bei Elektrode I. Also war die neue Elektrode I immer noch weniger entgast, als die alte Elektrode III, während trotzdem die Glaswandumgebung der Elektrode III ganz frei von irgend einem sichtbaren Beschlag war. Das Entgasen mittels der Glühkathode wurde nun eingestellt, die Röhre von der Pumpe getrennt, regeneriert und das Verhalten der Elektroden gegeneinander untersucht. War die Elektrode III Kathode und die neue Elektrode I Anode, so ging bei 10 $kV_{eff.}$ an der Röhre ein Strom von 7 mA hindurch; umgekehrt dagegen floß bis zu 30 $kV_{eff.}$ an der Röhre kein Strom. Also auch jetzt, wie bei dem ersten Versuch, versagt als Anode die mehrentgaste Elektrode, nämlich diesmal Elektrode III, obwohl die merkbare Wandschwärzung um die gegenüberliegende Elektrode herum lag. Auch befanden sich die Glühkathodendrähte jetzt nicht mehr gegenüber, sondern neben der inaktiven Anode. Anbringen eines Stanniolbelages änderte nichts.

B. Erscheinungen in den Elektronen-Röhren. Die genannte Arbeit von Güntherschulze hat den Verfasser veranlaßt, auch seine im Januar 1925 in der ZS. f. Phys. veröffentlichen Versuche mit Elektronenröhren zu wiederholen[1]). Nachstehend sei kurz an die wichtigsten Teile jener Versuche erinnert.

a) Hochvakuumröhre mit Glühkathode. Das Rohr von 15 cm Durchmessers (Fig. 4) besaß ein Platinscheibchen *A* als Anode. Als Zuleitung zu diesem Anodenscheibchen diente Platindraht „1“, welcher durch eine dicke Kapilare „2“ geschützt war. Die Elektrode *A* wurde weit entgast. Nach dieser Entgasung trat ein Moment ein, wo der Strom von 4 bis 1 und sogar $^1/_2$ mA sank, wobei die Glut der Anode abnahm trotz dauernd gleicher Heizung der Glühspirale (Parallelfunkenstrecke 8 cm). Wurde der Röhrenstrom ausgeschaltet und nach 2 bis 3 Minuten wieder einge-

[1]) Al. Janitzky, ZS. f. Phys. **31**, 277—295, 1925.

schaltet, so betrug er $1^1/_2$ bis 2 mA, sank aber in einigen Sekunden wieder fast auf 0. Dabei traten plötzlich Funken an dem die Anode haltenden Pt-Draht auf. Diese Funken wurden immer stärker, bis schließlich die den Pt-Draht umgebende Kapillare platzte. Sofort fing der Pt-Draht zu glühen an, und der Röhrenstrom stieg wieder an, während das Anodenscheibchen dunkel blieb.

Wäre die Stromabnahme daraus zu erklären, daß die aus dem Anodenscheibchen austretenden Gase an der Glühkathode eine Herabminderung der Elektronenemission bewirkten, oder daß die Glaswandladungen ein Gegenfeld gäben, so wäre schwer zu erklären, warum der Strom nach dem Platzen der Anodenkapillare wieder ansteigt. Es schien damals, daß die beschriebenen Erscheinungen dadurch zustande kommen, daß die Stirnseite des entgasten Anodenscheibchens mit zunehmender Entgasung sich mehr und mehr wie ein Dielektrikum verhält,

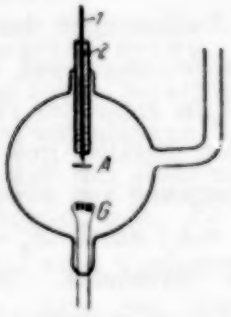


Fig. 4.

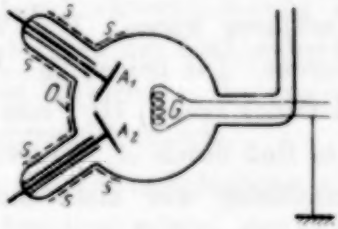


Fig. 5.

an das sich die von der Kathode kommenden Elektronen anlagern. Es entsteht dadurch ein elektrisches Gegenfeld, das die Elektronen zwingt, an einen nichtentgasten Metallteil zu fliegen. Diese Versuche wurden auch mit Cu-Elektrode wiederholt. Die Erscheinungen waren genau dieselben.

b) Zweianodenröhre. Zum weiteren Studium dieser Erscheinungen wurde ein Rohr (Fig. 5) mit zwei gleichen Anoden aus Mo-Blech und Mo-Stiften gebaut. Jede der beiden Anoden war über ein Milliamperemeter mit dem einen Ende der Hochspannung verbunden; ihr anderes Ende sowie Glühspirale G waren geerdet. Während der Versuche war die Anode A_2 zunächst abgeschaltet; A_1 wurde bei intermittierendem Stromdurchgang bis zu dunkler Rotglut bombardiert und entgast; dabei schlug die Röhre durch. Sie war dann drei Wochen mit atmosphärischer Luft gefüllt. Nach der Reparatur wurden beide Anoden gleichzeitig eingeschaltet. Beide Milliamperemeter zeigten denselben Strom $1^1/_2$ bis

2 mA. Nach einigen Minuten zeigte A_1, welche schon beim ersten Versuch entgast worden war, eine Stromabnahme auf 0,2 mA und schließlich bis 0. Die Anode A_1 wurde dann abgeschaltet und die Anode A_2 weiter bei intermittierendem Stromdurchgang und ständigem Auspumpen mehrmals geglüht. Während dieser Entgasung der Anode A_2 wurde das Vakuum absichtlich bis etwa $4 \cdot 10^{-3}$ verschlechtert. Dabei zeigte das Milliamperemeter bei A_2 jetzt Stoßionisation, während das bei der eingeschalteten Anode A_1 nicht der Fall war. Bei weiterer Entgasung der Anode A_2 war diese offenbar schließlich mehr entgast als A_1; der Strom über A_1 wurde größer als über A_2.

Der Bau der bei der früheren Arbeit verwendeten Röhre war derart, daß ein Einfluß von Aufladungen der Glaswand ausgeschlossen erschien. Trotzdem wurden die Versuche mit der Zweianodenröhre wiederholt, wobei nun ebenfalls, wie bei der Ionenröhre, die Elektrodenhälse und ihre nächste Umgebung auf der Röhrenwand mit Stanniol belegt wurden (*sss* in Fig. 5). Die neuen Versuche bestätigten, daß Aufladungen der Glaswand keine Rolle spielen, doch traten dabei neue Erscheinungen auf, die vorerst nicht zu erklären waren. Die Versuche sind in folgender Weise fortgeführt worden: Die beiden Mo-Anoden wurden parallel geschaltet und (bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ mm Hg) eine Spannung von etwa 10 $kV_{eff.}$ angelegt, es floß durch A_1 ein Strom von 1,8 mA; durch A_2 — 2,0 mA. Der Stanniolbelag war nicht mit der Anode verbunden. Nun wurde Elektrode A_1 abgeschaltet und A_2 entgast, indem während dauernden Pumpens ein Strom von 12 mA durchgeschickt wurde, bis plötzlich bei rotglühender Scheibe an der Stelle des Austrittes des Elektrodenstiftes aus dem umhüllenden Glasröhrchen Fünkchen über die Stirnfläche des Röhrchens sprangen; diese wurden stärker und stärker, gleichzeitig begann der Strom abzunehmen, bis er fast ganz aufhörte. Jetzt erst traten Ladungen an der Glaswand auf, die so stark wurden, daß von dem Stanniolbelag Überschläge nach der Anodenzuführung stattfanden. Um sie zu vermeiden, wurden beide leitend verbunden. Nunmehr wurden die Elektronen nach zwei Stellen der Glaswand getrieben (und zwar um die beiden Punkte, wo die Ebene durch Glühfaden und Elektrodenscheibenzentrum auf der Glaswand die kreisförmige Begrenzung des Elektronenschattens der Elektrodenscheibe schneidet) und erhitzten diese Stellen so sehr, daß der zum Aufkleben des Stanniolbelages verwendete Gummiarabikum jeweils in wenigen Sekunden geschmolzen und verkohlt wurde. Es stand zu erwarten, daß beim Parallelschalten der nicht entgasten Anode A_1 der ursprüngliche Strom wieder einsetzen werde. Das war merk-

würdigerweise nicht der Fall, sondern es ging überhaupt kein Strom durch A_1. Statt dessen wurden die Elektronen wieder stark genau in der Mitte zwischen den beiden Anodenscheiben hindurchgetrieben, so daß einmal sogar die Glaswand an der Stelle Θ durchgeschmolzen (nicht durchgeschlagen!) wurde. Wurde dagegen A_2 sofort abgeschaltet, so trat der normale Röhrenstrom durch A_1 auf. Der Druck in der Röhre war dauernd $3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Wurde nun die Röhre kurze Zeit sich selbst überlassen, so stellte sich auch bei Abschluß von der Pumpe der frühere Zustand wieder her, und alle Erscheinungen wiederholten sich. Diese Erscheinung soll durch weitere Versuche noch geklärt werden.

Jedenfalls zeigen die letzten Versuche, daß das Versagen der Elektroden nicht durch Wandladungen verursacht wird, wie Knipping[1]) meint. Wenn das so wäre, könnten die Elektronen auf keinen Fall an die Wand anprallen und sogar so stark, daß diese Wand durchgeschmolzen wird.

Zusammenfassung. Sperrerscheinungen in Vakuumröhren haben verschiedene schon bekannte Ursachen: Gasdruckverminderung in Ionenröhren, Wandaufladungen [2]), zu tiefes Anbringen der Elektroden im Halse, Einschnürungen des Röhrenhalses vor den Elektroden, Bildung von nicht leitenden Oxyden usw. Es scheint sichergestellt zu sein,

1. daß die vom Verfasser beobachteten Sperrerscheinungen in Ionenröhren sich nur durch den Entgasungszustand der Elektroden erklären lassen;
2. daß die von ihm in Elektronenröhren beobachteten Sperrerscheinungen auf keinen Fall sich durch Wandladungen erklären lassen.

Ich möchte auch an dieser Stelle dem Institutsglasbläser, Herrn Heinrich Müller, meinen besten Dank aussprechen für seine ausgezeichnete Hilfe bei der Herstellung der komplizierten Glasapparate.

Frankfurt a. M., September 1925.

---

[1]) Knipping hat in den „Physikalischen Berichten" (6. Jahrg., S. 701, 1925) beim Bericht über meine Versuche (von 1925) kurzerhand auf Güntherschulze verwiesen.

[2]) Dessauer, Kompendium der Röntgenographie 1905, S. 107, 108; Langmuir, Phys. Rev. **2**, 484, 1913; Güntherschulze, l. c.; Hull, Phys. Rev. **25**, 645—670, 1925.

Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. II.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1925.)

In folgender Arbeit wird die Lichtreflexion und -streuung nicht nur von der Oberfläche eines optisch-inhomogenen Körpers, sondern auch aus dem Innern eines solchen Körpers betrachtet. Dabei lassen sich einige Korrektionen zu den Gesetzmäßigkeiten, welche im ersten Teil dieser Arbeit festgestellt sind, einführen. Diese Korrektionen finden eine experimentelle Bestätigung.

Im ersten Teil dieser Arbeit[1]) habe ich nur diejenigen Fälle der diffusen Reflexion betrachtet, in welchen die Abweichungen vom Lambertschen Kosinusgesetze am stärksten zum Ausdruck kommen. Diese Fälle entsprechen großen Werten des Einfallswinkels i und Reflexionswinkels r. Bei kleinen Werten von i oder r treten aber solche Abweichungen vom Kosinusgesetze ein[2]), die durch die erwähnten Gesetzmäßigkeiten nicht erklärt werden können. Das veranlaßte mich zu eingehender Betrachtung des Mechanismus der diffusen Reflexion.

Im ersten Teil dieser Arbeit ist gezeigt worden, daß die Intensität des von einem Körper diffus reflektierten Lichtes J_r die Summe der Intensität J_r' des Lichtes, welches von der Oberfläche der Elemente des Körpers reflektiert ist, und der Intensität J_r'' des aus dem Innern dieser Elemente gestreuten Lichtes:

$$J_r = J_r' + J_r'' = \frac{a}{2} F(i', d) + b \cos r \qquad (1)$$

ist, wo a und b Konstanten sind und $F(i', d)$ den Fresnelschen Formeln entspricht.

Aber die meisten diffus reflektierenden Körper sind nicht nur auf ihrer Oberfläche, sondern auch in ihrem Innern optisch-inhomogen. Deshalb können zwischen den Elementen dieser Körper Lücken sein, durch welche das Licht durchgehen kann[3]). Demnach kann es leicht geschehen, daß sich dem von den Oberflächenelementen reflektierten und gestreuten Lichte auch Licht beimengt, welches von Schichten kommt, die in beträchtlicher Tiefe unter der Oberfläche des Körpers liegen. Wir bezeichnen die Intensität dieses von tief liegenden Elementen kommenden Lichtes durch I_r.

---

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 66, 1924.
[2]) G. P. Woronkoff u. G. I. Pokrowski, ebenda **20**, 358, 1924.
[3]) Vgl. ebenda **31**, 514, 1925.

Der Formel (1) gemäß erhält man dann:

$$I_r = \left[\frac{a'}{2} F(i', d) + b' \cos r\right] . \varrho, \tag{2}$$

wo a' und b' entsprechende Konstanten sind und ϱ eine Funktion des Einfalls- und Reflexionswinkels bedeutet. Um die Art dieser Funktion festzustellen, wenden wir uns Fig. 1 zu.

Liegt ein reflektierendes und zerstreuendes Element in der Tiefe t unter der Oberfläche des Körpers, so muß die Länge des Weges L, welchen der einfallende und reflektierte Strahl im Körper durchlaufen, gleich:

$$d_1 + d_2 = \frac{t}{\cos i} + \frac{t}{\cos r} = t \frac{\cos i + \cos r}{\cos i \cos r}$$

sein; oder

$$L = \frac{t}{B'} \tag{3}$$

wo $B = \dfrac{\cos i \cos r}{\cos i + \cos r}$ ist.

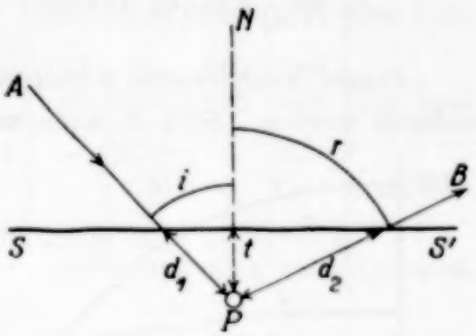


Fig. 1.
SS' Schnitt durch die Oberfläche,
P Lichtzerstreuendes Element,
NP Normale zur Oberfläche,
AP Einfallsrichtung des Lichtes,
PB Reflexionsrichtung des Lichtes.

An anderer Stelle [1]) ist gezeigt worden, daß die Intensität des Lichtes, welches durch die Lücken eines inhomogenen Körpers hindurchgeht, proportional e^{-sL} ist (S ist eine Konstante).

Wenn die Elemente des Körpers gleichmäßig verteilt sind, so kann man annehmen, daß

$$d\varrho = m . e^{-s\frac{t}{B}} . dt$$

ist, wo m eine Konstante bedeutet. Ist der Körper genügend dick, so kann man annehmen, daß t sich von 0 bis ∞ ändern kann; also erhalten wir:

$$\varrho = m \int_0^\infty e^{-\frac{st}{B}} . dt = \frac{m}{S} \cdot B \ldots \tag{4}$$

Dementsprechend bekommen wir aus Formel (2):

$$I_r = \frac{a_1}{2} \cdot B . F(i', d) + b_1 . B . \cos r, \tag{5}$$

[1]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **31**, 514, 1924.

wo

$$a_1 = a' \cdot \frac{m}{S}$$

und

$$b_1 = b' \cdot \frac{m}{S}$$

ist. Nach allem Gesagten muß die Formel (1) folgendermaßen geändert werden:

$$J_r = J_r' + J_r'' + I_r,$$

oder:

$$J_r = \frac{a}{2} F(i', d) + b \cos r + \left[\frac{a_1}{2} F(i', d) + b_1 \cos r\right] . B \ldots \qquad (6)$$

Dieser komplizierte Ausdruck kann für einige wichtige Fälle vereinfacht werden. So z. B. kann man, wenn $r = 0$ ist, für alle möglichen Werte von i die Größe von $F(i', d)$ als konstant annehmen; dann erhält man [1]):

$$J_{r\ =\ 0} = A + A_1 B. \qquad (7)$$

wobei

$$A = \frac{a}{2} F(i', d) + b$$

und

$$A_1 = \frac{a_1}{2} F(i', d) + b_1$$

ist. Diese Formel kann durch Vergleichung mit dem Experiment geprüft werden. In folgender Tabelle ist eine Zusammenstellung der beobachteten [2]) und berechneten Werte von $J_{r\ =\ 0}$ gegeben [3]). In Klammern sind Zahlen beigefügt, die durch Interpolation erhalten sind.

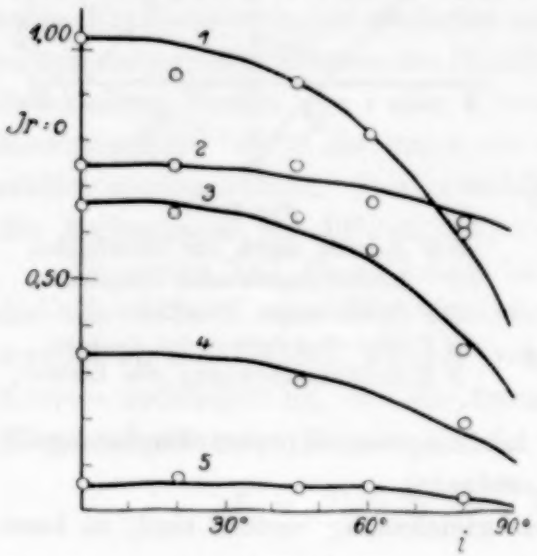


Fig. 2.

1. Magnesia usta; $\lambda = 550$ mμ
2. Alexandritpapier; $\lambda = 550$ mμ
3. Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt: $\lambda = 650$ mμ
4. Dasselbe; $\lambda = 600$ mμ
5. Dasselbe; $\lambda = 550$ mμ

[1]) J_r bedeutet die Intensität des reflektierten Lichtes, indem der einfallende Lichtstrom immer konstant angenommen wird. Um den richtigen Wert von J_r bei verschiedenen i zu erhalten, muß man also die Intensität des von einer Flächeneinheit reflektierten Lichtes mit $\frac{1}{\cos i}$ multiplizieren. Vgl. darüber G. P. Woronkoff u. G. I. Pokrowski, l. c.

[2]) Ein Teil der beobachteten Zahlen ist veröffentlicht: G. P. Woronkoff u. G. I. Pokrowski, l. c.

[3]) In willkürlichen Einheiten gemessen.

Tabelle 1.

Objekt	i		0°	20°	45°	60°	80°	A	A_1
Magnesia usta;	$J_{r=0}$	beob.	(1,03)	0,94	0,93	0,82	0,60		
$\lambda = 550$ mμ	$J_{r=0}$	ber.	1,03	1,01	0,93	0,82	0,59	0,41	1,28
Alexandritpapier:	$J_{r=0}$	beob.	(0,75)	0,74	0,75	0,66	0,62		
$\lambda = 550$ mμ	$J_{r=0}$	ber.	0,75	0,74	0,72	0,70	0,64	0,60	0,30
Dasselbe mit Rhodamin;	$J_{r=0}$	beob.	(0,66)	0,64	0,64	0,56	0,35		
$\lambda = 650$ mμ	$J_{r=0}$	ber.	0,67	0,66	0,60	0,53	0,37	0,25	0,84
Dasselbe mit Rhodamin;	$J_{r=0}$	beob.	(0,06)	0,07	0,05	0,05	0,03		
$\lambda = 550$ mμ	$J_{r=0}$	ber.	0,06	0,06	0,05	0,05	0,03	0,02	0,08
Dasselbe mit Rhodamin;	$J_{r=0}$	beob.	(0,34)	—	0,28	—	0,19		
$\lambda = 600$ mμ	$J_{r=0}$	ber.	0,34	—	0,30	—	0,17	0,10	0,24
Ruß; $\lambda = 550$ mμ	$J_{r=0}$	beob.	(0,015)	0,016	0,016	0,015	0,011		
	$J_{r=0}$	ber.	0,016	0,016	0,015	0,014	0,013	0,009	0,014

Wie die Zahlen dieser Tabelle und die Fig. 2 zeigen, ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte von $J_{r=0}$ befriedigend (Der Beobachtungsfehler ist gleich etwa 7 Proz.) Daher kann man die Formel (7) als experimentell bestätigt annehmen.

Moskau, Plechanoff-Institut für Volkswirtschaft, September 1925.

Über die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Dicke der absorbierenden Farbschicht.

Von **A. Predwoditelew** und **W. Blinow** in Moskau.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1925.)

1. Es wurden dünne Schichten von Fuchsin und Kristallviolett untersucht und eine periodische Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Dichte der Farbstoffverteilung auf der Oberfläche gefunden. — 2. Es wurde eine mögliche Erklärung dieser Erscheinung vorgeschlagen, welche sich auf die Berechnung des Anteils der einfallenden Energie gründet, der in die innere Energie der Molekel oder des Atoms transformiert wird. — 3. Die aufgestellte Formel ist mit dem Experiment verglichen worden. Die Theorie wird durch die Versuchsergebnisse gestützt.

Wie von A. Predwoditelew und N. Netschajewa[1]) beobachtet wurde, ändert sich die Stärke des Photostromes periodisch mit der Änderung der Schichtdicke von Fuchsin, Kristallviolett, Trimethylrosanilin und Methylviolett.

Die Anfangsgeschwindigkeit des Ausbleichens von Cyanin und Pinacyanol ändert sich auch periodisch in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des Farbstoffs; das wurde ebenfalls von den genannten Autoren[2]) festgestellt.

Zwischen dem photoelektrischen Effekt und den photochemischen Reaktionen besteht ohne Zweifel ein inniger Zusammenhang. Das van't Hoffsche Gesetz und das Gesetz von Partzsch und Hallwachs[3]) sind ihrem Wesen nach und formal identisch.

Wenn man in den beiden Erscheinungen keine die Sache verwickelnden Faktoren chemischer Herkunft, wie es J. Plotnikow in seiner Abhandlung „Über die photochemischen Erscheinungen in der Photochemie“[4]) macht, aufsucht, sondern von dem Sinne des photochemischen van't Hoffschen und des photoelektrischen Partzsch-Hallwachsschen Gesetzes ausgeht, so kann man die Ursache der erwähnten Periodizität in einer entsprechenden Änderung des Absorptionskoeffizienten suchen; man kann sich denken, daß die periodische Änderung des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Dichte der Schicht einen periodischen Gang des Photostromes und des Ausbleichens des Farbstoffs hervorruft.

---

[1]) ZS. f. Phys. **29**, 332, 1924.
[2]) Ebenda **32**, 226, 1925.
[3]) Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913.
[4]) ZS. f. Phys. **32**, 942, 1925.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, diese Annahme experimentell zu verifizieren.

§ 1. Die Lamellen werden nach der von A. Predwoditelew und N. Netschajewa[1]) bei den Untersuchungen des Ausbleichens von Cyanin und Pinacyanol angewandten Methode zubereitet. Es wurde auf einer Mikrowage eine kleine Menge von Farbstoff abgewogen, die dann in einem bestimmten Volumen von sehr reinem und entwässertem Alkohol gelöst wurde. Diese Lösung wurde mit einer Kollodiumätherlösung von bestimmter Konzentration gemischt. Von der so zubereiteten Mischung wurden 0,222 cm^3 genommen und auf die Oberfläche einer sorgfältig gereinigten Glasplatte (3,08 cm^2) aufgegossen. Diese Operation wurde in einem Thermostaten bei der Temperatur 35° vorgenommen.

Die Dicke der Lamelle haben wir mit Hilfe eines Interferenzsphärometers zu schätzen versucht. Bei einer maximalen Konzentration der Kollodiumlösung und des Farbstoffs war die Dicke unserer Lamelle von der Ordnung 1 μ. Jedoch ohne irgendwelche Annahmen über die Dichteverteilung des Farbstoffs auf der Oberfläche sagen diese Angaben nichts über die Zahl der Molekelschichten aus, welche in der Schichtdicke verteilt sind. Bei der maximalen Oberflächendichte des Farbstoffs — was sehr wahrscheinlich ist — kann man die Zahl der Molekelschichten nach der Formel

$$n = \frac{c R^2}{M}$$

berechnen. Es bedeutet hier: c die Menge des Farbstoffs in Gramm, welche auf 1 cm^2 fällt; R^2 den Querschnitt der Farbstoffmolekel, vergrößert gemäß den Annahmen über deren Bindung mit der Kollodiummolekel; M das absolute Molekulargewicht des Farbstoffs, ausgedrückt in Gramm. Der maximale Wert von c betrug bei unseren Versuchen $7 \cdot 10^{-6}$ g; das absolute Molekulargewicht von Kristallviolett ist gleich $675 \cdot 10^{-24}$ g. Wenn man rechnet, daß auf jede Molekel des Farbstoffs eine Molekel Kollodium kommt, so erhält man für R^2 die Zahl $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ cm^2. Diese Werte in die obige Formel eingesetzt, ergeben $n = 100$. Da c von $0{,}7 \cdot 10^{-6}$ bis $7 \cdot 10^{-6}$ variierte, so schwankte n nach obiger Rechnung zwischen 10 und 100.

§ 2. Die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten k wurde mit Hilfe eines König-Martensschen Spektrophotometers vorgenommen. k wurde nach der Formel

$$ck = \frac{2\,[\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0]}{\lg e}$$

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 226, 1925.

berechnet. Es bedeutet hier α die Winkeleinstellung des Nicols des Spektrophotometers bei Anwesenheit der Lamelle; α_0 den Nullwinkel des Nicols; c die Menge des Farbstoffs, welche auf die Einheit der Lamellenoberfläche fällt; e die Basis der natürlichen Logarithmen.

§ 3. Die Größe k wurde für Fuchsin und Kristallviolett bei verschiedenem Gehalt an Kollodium untersucht. Die chemische Zusammensetzung dieser Farbstoffe ist die folgende:

Fuchsin $C\begin{matrix}-C_6H_4-NH_2\\-C_6H_4-NH_2\\-C_6H_4-NH_2\end{matrix}$, Cl

Kristallviolett $C\begin{matrix}-C_6H_4-N(CH_3)_2\\-C_6H_4-N(CH_3)_2\\-C_6H_4-N(CH_3)_2\end{matrix}$, Cl

Das Gesetz der Änderung von k in Abhängigkeit von der Dichteverteilung der Molekel auf der Oberfläche der Lamelle wird, wie es die Versuche

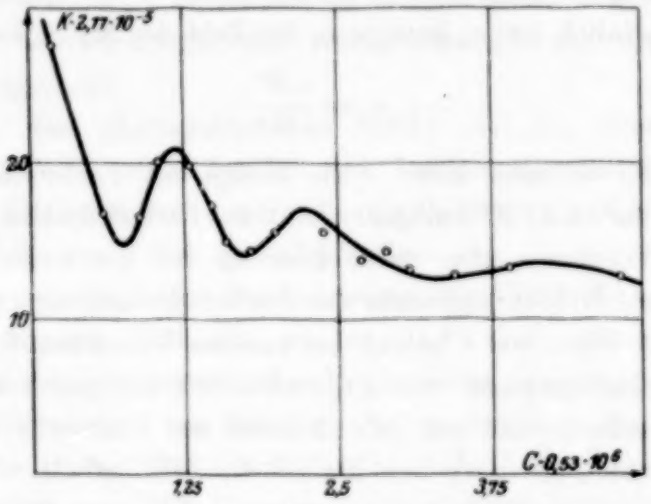


Fig. 1.

gezeigt haben, durch eine hyperbolische Kurve und nicht auch eine Gerade, wie man es erwarten konnte, dargestellt (Fig. 1). Die Kurve gilt für Fuchsin bei einem Gehalt an Kollodium von 0,77 Proz.

Dieser Umstand ist dadurch bedingt, daß es ganz unmöglich ist, sich von der Trübung, welche immer in den Kollodium- und Farbstofflösungen zu beobachten ist, gänzlich zu befreien. Folglich wird die Lichtschwächung nicht durch das Gesetz $J = J_0 e^{-kc}$, wie es sein müßte, sondern durch

$J = J_0 e^{-(kc+b)}$ ausgedrückt. Die Größe $J = J_0 e^{-b}$ für Lamellen mit dem gleichen Gehalt an Kollodium blieb praktisch konstant.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. In jeder ersten vertikalen Kolumne dieser Tabellen ist die Menge des Farbstoffs angegeben, welche auf die Einheit der Lamellenoberfläche

Tabelle 1. Fuchsin. Koll. 0,3 Proz., $b = 0{,}10$.

$c \cdot 10^6$	5590 Å		5510 Å		5430 Å		5400 Å			5360 Å		5290 Å	
	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$ Versuch	$k \cdot 10^{-3}$ Theorie	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$
0,67	373	1,07	496	1,06	560	1,06	563	563	1,06	531	1,03	481	1,03
0,78	349	1,00	449	0,96	503	0,95	503	503	0,95	481	0,94	440	0,94
1,05	265	0,76	358	0,76	400	0,75	401	401	0,75	384	0,75	348	0,74
1,25	350	1,01	468	1,00	520	0,98	520	510	0,98	504	0,98	456	0,97
1,41	401	1,15	542	1,16	616	1,16	619	590	1,17	597	1,16	546	1,16
1,72	401	1,15	543	1,16	612	1,15	617	645	1,16	605	1,18	555	1,18
1,97	399	1,15	540	1,16	607	1,15	609	590	1,15	592	1,15	541	1,15
2,04	378	1,09	504	1,08	574	1,08	576	570	1,09	560	1,09	510	1,09
2,35	348	1,00	467	1,00	530	1,00	530	500	1,00	514	1,00	469	1,00
2,59	309	0 89	415	0,89	462	0,87	470	498	0,89	455	0,89	416	0,89
2,88	366	1,05	492	1,05	557	1,05	557	540	1,05	542	1,05	499	1,06
3,49	417	1,20	559	1,20	632	1,19	632	610	1,19	620	1,21	573	1,22
3,75	397	1,14	533	1,14	603	1,14	603	580	1,14	593	1,15	548	1,17
3,89	371	1,07	496	1,06	560	1,06	560	560	1,06	553	1,08	515	1,10
4,70	357	1,03	468	1,00	523	0,99	523	510	0,99	512	1,00	485	1,03
5,92	355	1,02	476	1,02	530	1,00	534	570	1,01	525	1,02	—	—
6,55	376	1,08	494	1,06	555	1,05	555	580	1,05	549	1,07	—	—
7,49	359	1,03	468	1,00	525	0,99	529	540	1,00	518	1,01	—	—

Koll. 0,5 Proz., $b = 0{,}16$.

$c \cdot 10^6$	5510 Å		5430 Å		5400 Å			5360 Å		5290 Å		5230 Å	
	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$ Versuch	$k \cdot 10^{-3}$ Theorie	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$
0,64	488	0,97	601	1,05	601	560	1,04	578	1,03	522	1,03	445	0,97
1,03	461	0,92	542	0,94	547	525	0,95	526	0,94	481	0,95	423	0,92
1,28	547	1,09	629	1,09	638	660	1,11	618	1,11	564	1,11	495	1,07
1,50	546	1,09	633	1,10	635	670	1,10	614	1,10	550	1,08	492	1,07
1,78	510	1,02	591	1,03	594	594	1,03	577	1,03	526	1,03	472	1,02
2,01	481	0,96	551	0,96	555	530	0,96	538	0,96	489	0,96	443	0,96
2,30	502	1,00	575	1,00	576	540	1,00	559	1,00	509	1,00	461	1,00
2,55	527	1,05	601	1,05	602	602	1,05	588	1,05	537	1,05	484	1,05
3,01	571	1,14	654	1,14	659	645	1,14	648	1,16	588	1,16	535	1,16
3,40	565	1,12	650	1,13	653	600	1,13	641	1,15	585	1,15	532	1,15
3,84	522	1,04	602	1,05	600	560	1,04	590	1,06	542	1,07	494	1,07
4,61	484	0,96	548	0,95	551	560	0,96	542	0,97	499	0,98	452	0,98
5,11	490	0,98	560	0,97	565	580	0,98	556	0,99	512	1,01	472	1,02
5,33	507	1,01	578	1,01	583	600	1,01	572	1,02	533	1,05	—	—
5,88	534	1,06	609	1,06	611	620	1,06	600	1,07	558	1,10	—	—
6,89	534	1,06	607	1,06	610	615	1,06	600	1,07	561	1,10	—	—

Koll. 0,77 Proz., $b = 0{,}34$.

$c \cdot 10^3$	5430 Å		5360 Å			5290 Å		5230 Å	
	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$ Versuch	$k \cdot 10^{-3}$ Theorie	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$
1,14	486	0,67	465	435	0,67	405	0,65	358	0,64
1,70	573	0,79	541	590	0,78	488	0,79	441	0,78
1,99	786	1,09	759	730	1,09	673	1,09	600	1,07
2,46	722	1,00	696	710	1,00	620	1,00	560	1,00
2,84	675	0,93	648	600	0,93	577	0,93	515	0,92
3,03	623	0,86	591	560	0,85	530	0,85	482	0,86
3,41	588	0,81	560	540	0,80	499	0,80	448	0,80
3,79	639	0,89	628	628	0,90	575	0,93	522	0,93
4,54	670	0,93	644	680	0,93	578	0,93	522	0,93
5,11	583	0,81	564	620	0,81	510	0,82	461	0,82
5,58	600	0,83	582	570	0,84	525	0,85	478	0,85
5,87	583	0,81	576	570	0,83	528	0,85	—	—
6,53	542	0,75	534	—	0,77	496	0,80	—	—
7,38	623	0,86	598	650	0,86	553	0,89	—	—

fällt. In den horizontalen Kolumnen sind die Wellenlängen, ausgedrückt in Ångströmeinheiten, angegeben. Jeder Wellenlänge entsprechen zwei

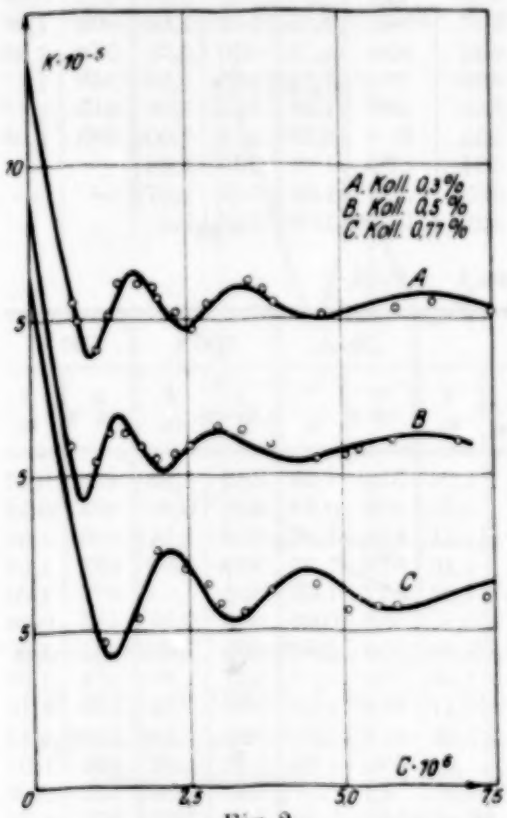


Fig. 2.

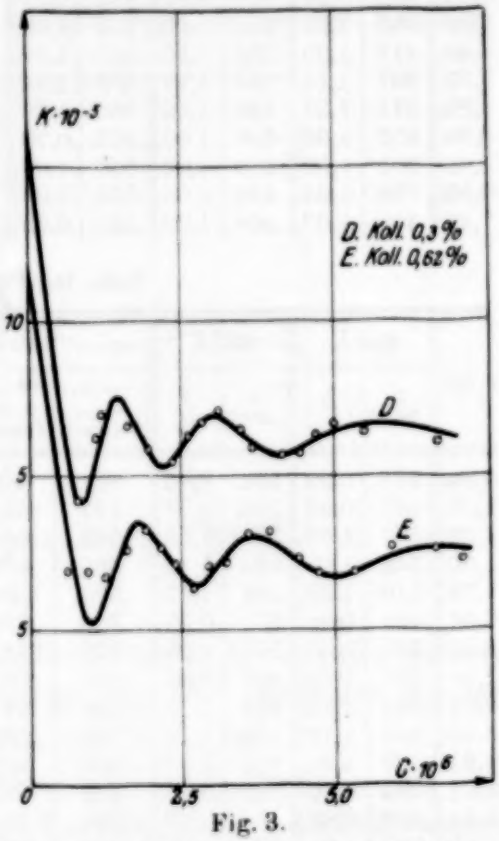


Fig. 3.

vertikale Kolumnen. In einer derselben sind die Werte von k angegeben, in der zweiten das Verhältnis von k zu einem bestimmten k_0, welches

als Einheit gewählt ist. Die Kolumnen, welche das Verhältnis k/k_0 enthalten, zeigen, daß die Absorptionskurven mit einer Konzentrationsänderung des Farbstoffs in den Grenzen der Beobachtungsfehler und in einem nicht allzu großen Intervall der Schwingungszahlen sich ähnlich bleiben. Jedoch wird, wie es scheint, die Kongruenz gestört, wenn man das Intervall der Frequenzen breiter nimmt. Das Gesetz der Deformation

Tabelle 2. Kristallviolett. Koll. 0,3 Proz., $b = 0{,}12$.

$c \cdot 10^6$	5970 Å		5920 Å		5870 Å			5820 Å		5770 Å	
	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$ Versuch	$k \cdot 10^{-3}$ Theorie	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$	$k \cdot 10^{-3}$	$\frac{k}{k_0}$
0,49	449	0,90	479	0,89	486	—	0,89	471	0,88	442	0,89
0,80	384	0,77	410	0,76	418	418	0,76	406	0,76	388	0,75
1,10	556	1,12	612	1,14	621	560	1,14	607	1,13	587	1,13
1,22	630	1,27	678	1,26	697	650	1,27	678	1,26	657	1,26
1,60	602	1,21	646	1,20	659	710	1,20	649	1,21	627	1,21
1,94	534	1,07	567	1,05	581	581	1,06	568	1,06	528	1,02
2,37	497	1,00	539	1,00	547	560	1,00	537	1,00	520	1,00
2,63	562	1,13	612	1,14	628	628	1,15	615	1,15	595	1,14
2,85	606	1,22	660	1,22	674	674	1,23	660	1,23	641	1,23
3,13	636	1,28	699	1,30	711	690	1,30	699	1,30	677	1,30
3,51	584	1,18	641	1,19	652	640	1,19	642	1,20	619	1,19
3,68	529	1,06	577	1,07	592	600	1,08	587	1,09	564	1,08
4,15	506	1,02	555	1,03	568	568	1,04	557	1,04	543	1,04
4,45	512	1,03	564	1,05	571	690	1,04	565	1,05	546	1,05
4,73	573	1,15	625	1,16	641	590	1,17	631	1,18	613	1,18
5,01	601	1,21	651	1,21	673	650	1,23	669	1,25	651	1,25
5,50	567	1,14	625	1,16	638	665	1,17	626	1,17	609	1,17
6,70	544	1,09	594	1,10	612	635	1,12	599	1,12	587	1,13
					Koll. 0,62 Proz., $b = 0{,}16$.						
0,63	619	0,96	667	0,96	689	800	0,96	670	0,96	641	0,94
0,97	612	0,95	667	0,96	688?	530	0,96	674	0,96	659	0,96
1,25	610	0,95	658	0,94	674	600	0,94	660	0,94	633	0,93
1,60	674	1,05	728	1,04	758	790	1,05	734	1,05	708	1,04
1,91	749	1,17	814	1,17	829	840	1,16	817	1,17	785	1,15
2,18	683	1,06	748	1,07	767	770	1,07	756	1,08	733	1,07
2,40	642	1,00	698	1,00	715	710	1,00	699	1,00	683	1,00
2,71	565	0,88	620	0,89	637	640	0,89	625	0,89	609	0,89
2,96	640	1,00	701	1,00	714	670	1,00	706	1,01	686	1,01
3,26	645	1,00	704	1,01	720	735	1,01	709	1,01	689	1,01
3,60	725	1,13	796	1,14	813	800	1,14	802	1,15	784	1,15
3,95	733	1,14	802	1,15	820	790	1,15	810	1,16	786	1,15
4,43	657	1,02	722	1,03	734	715	1,03	727	1,04	709	1,04
4,75	610	0,95	669	0,96	688	683	0,96	680	0,97	660	0,97
5,33	619	0,96	675	0,97	692	692	0,97	689	0,99	676	0,99
5,92	689	1,07	753	1,08	767	745	1,07	758	1,08	739	1,08
6,64	681	1,06	750	1,07	764	770	1,07	754	1,08	736	1,08
7,11	653	1,02	714	1,02	731	770	1,02	726	1,04	709	1,04

der Absorptionskurven nach den kleinen Abweichungen, wie sie in unseren Versuchen vorkommen, zu verfolgen, ist unmöglich.

Aus den Tabellen 1 und 2 und besonders aus den Kurven der Fig. 2 und 3 ist zu ersehen, daß k sehr bedeutend in Abhängigkeit von der Konzentration und dazu periodisch sich ändert. In diesen Figuren ist auf der Abszissenachse die Größe c aufgetragen, auf der Ordinatenachse die Werte von k, welche einem g/cm² entsprechen. Die Kurven sind für das Maximum der Absorption in den Farbstoffen gezeichnet.

§ 4. Der beobachteten Erscheinung kann man eine theoretische — vorläufig vielleicht eine nicht erschöpfende — Deutung geben.

Die klassische Dispersions- und Absorptionstheorie basiert auf zwei Beziehungen: der ersten Relation entspricht die Bewegungsgleichung des optischen geladenen Gebildes. Das kann ein Elektron, eine Gruppe von Elektronen oder ein Ion sein. Nach Helmholtz-Drude hat diese Gleichung die folgende Gestalt:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + q\,m\frac{dx}{dt} + \omega_0^2\,m\,x = e\,X. \qquad (1)$$

Es bedeutet hier x die Verschiebung des geladenen Gebildes; m die Masse, mit welcher die Ladung verbunden ist; e die Ladung, in elektrostatischen Einheiten ausgedrückt; eX die äußere auf die Ladung wirkende Kraft.

Der zweiten Relation entspricht die Hypothese vom Verschiebungsstrom in dem optisch zu untersuchenden Mittel, nämlich: es wird angenommen, daß der Verschiebungsstrom im Mittel dem Verschiebungsstrom im leeren Raume, vergrößert um den Konvektionsstrom, gleich ist. Mathematisch wird diese Annahme folgendermaßen geschrieben:

$$\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{dX}{dt} = \frac{1}{4\pi}\cdot\frac{dX}{dt} + \sum e\frac{dx}{dt}, \qquad (2)$$

wo ε die komplexe Dielektrizitätskonstante bedeutet.

Als Unterscheidungsmerkmal eines optischen Resonators, welcher den Relationen (1) und (2) genügt, muß man seine quasielastischen Eigenschaften, welche außerhalb des elektrischen Feldes erhalten bleiben, betrachten.

Jedoch ist ein solcher Resonator, abgesehen von dem umfangreichen Versuchsmaterial im Gebiet der Dispersion und Absorption, welches zu seinen Gunsten spricht, schwerlich mit den gegenwärtigen Anschauungen über den Atom- und Molekelbau in Einklang zu bringen.

Es sind offenbar in den Eigenschaften des Helmholtz-Drudeschen Resonators Modifikationen im Sinne der neueren Anschauungen über den

Atombau und in dem Rahmen der Ergebnisse der alten klassischen Theorie erlaubt. In den Arbeiten von A. Predwoditelew: „Zur Theorie des Abklingens der Fluoreszenz“ [1]) und „Über die spezifische Wärme der Wasserstoffmolekel“ [2]) ist gezeigt worden, in welcher Richtung die Gleichung (1) zu modifizieren ist, um die Wärmeeigenschaften eines Stoffes beschreiben zu können, ohne die spezifischen Quantenbedingungen, die einem Resonator auferlegt sind, anzugreifen.

Wir wollen unsere Aufmerksamkeit auf das Elektron und das positiv geladene Gebilde, welches als Anziehungszentrum für das erstere dient, richten. Beide Ladungen beschreiben gewisse Bahnen, deren Gestalt durch die Gesamtheit der wirkenden Kräfte bestimmt ist. Bei kleinen Störungen der Bewegung der Molekel oder des Atoms in einem Koordinatensystem, dessen Anfangspunkt längs der ungestörten Bahn mit der Geschwindigkeit der Ladung gleitet, werden diese Kräfte sich wie eine quasielastische Kraft äußern. Die Zeit wird in diesem Koordinatensystem nach der Lorentzschen Relation bestimmt durch:

$$t' = t - \frac{(\varrho\, w)}{v^2}. \tag{3}$$

Es bedeutet hier t die Zeit in dem Koordinatensystem, welches mit dem Beobachter verbunden ist; $(\varrho\, w)$ ist das skalare Produkt des Radiusvektors ϱ mit der Bewegungsgeschwindigkeit w; v die Lichtgeschwindigkeit.

Die Größe ϱ ist eine fiktive; sie wird so gewählt, daß das Verhältnis $\frac{(\varrho\, w)}{v^2}$ genau die Phasendifferenz der auf die Ladung einfallenden Resultierenden ist und der Resultierenden der von den umgebenden Molekeln ausgesandten Wellen gleich wird.

Bei diesen Annahmen behält die Gleichung (1) formal ihre Gestalt, nur wird die Zeit t durch die Lorentzsche Ortszeit t' ersetzt und wir erhalten:

$$m\frac{d^2x}{dt'^2} + q\,m\frac{dx}{dt'} + \omega_0^2\, m\, x = e\, X'. \tag{4}$$

Auch in der Gleichung (2) muß man die Zeit t durch t' ersetzen, so daß

$$\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{dX'}{dt'} = \frac{1}{4\pi}\frac{dX'}{dt'} + \sum e\frac{dx}{dt'} \tag{5}$$

wird. Durch diese Umformung wird die Aufrechterhaltung des wesentlichen Teiles der Dispersions- und Absorptionstheorie von Drude bewahrt.

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 861, 1925.
[2]) ZS. f. Phys. **34**, 178, 1925.

Die neuen Gleichungen werden mathematisch mit den alten identisch. In solcher Weise erhalten wir für den Absorptionskoeffizienten die folgende Relation:

$$k = \frac{2N}{vn}\frac{e^2}{m}\frac{h\nu^2}{(\nu_0^2-\nu^2)^2+h^2\nu^2}. \tag{6}$$

wo N die Avogadrosche Zahl, n den Brechungsindex, ν_0 die Eigenfrequenz des Resonators, ν die Schwingungszahl der einfallenden Welle bedeute und $h = \frac{q}{2\pi}$ ist.

Die mathematische Identität der Gleichungen (1) und (2) und der Gleichungen (4) und (5) schließt eine gewisse Differenz in dem Mechanismus der Absorption in dem klassischen und dem eben beschriebenen Resonator nicht aus. Unter der Einwirkung der einfallenden Welle ist der klassische Resonator fähig, nur erzwungene Schwingungen auszuführen. Im Gegenteil wird der beschriebene Resonator unter der Einwirkung des äußeren Feldes eine gewisse Änderung in seinen Konfigurationseigenschaften erleiden. (Eine Änderung der relativen Lage der Ladungen, eine Änderung ihrer Geschwindigkeit.) Deswegen muß, von diesem Standpunkt aus betrachtet, außer der klassischen Absorption, welche die absorbierte Energie in Wärme transformiert, eine Absorption stattfinden, welche einen Teil der Energie in innere Energie des Atoms oder der Molekel überführt.

A. Predwoditelew hat den Gedanken ausgesprochen, daß der zuletzt erwähnte Teil der absorbierten Energie mittels des Clausiusschen Potentials, das, wie bekannt, folgendermaßen geschrieben wird:

$$T = -\frac{e^2}{v^2}\cdot\frac{(w\,w_1)}{R} \tag{7}$$

in Rechnung gezogen werden kann.

Also wird gemäß der hier gemachten Annahmen die mathematische Berechnung des beobachteten Absorptionskoeffizienten folgendermaßen durchgeführt: Der eine Teil wird durch die Gleichung (6) gegeben, welche besagt, daß wir es scheinbar mit einem quasielastischen Resonator zu tun haben. Der zweite Teil berechnet sich nach der Formel (7), wenn man dort die Geschwindigkeiten w und w_1 durch die Störungsgeschwindigkeiten des Elektrons und des Kernes ersetzt. Die Bewegungsgleichung für das Elektron wird aus der Gleichung (4) folgen. Es sei die äußere Kraft eX durch den Ausdruck $eX_0 e^{i\omega t}$ gegeben. Dann wird die Lösung der Gleichung (4) leicht erhalten, und da die Geschwindigkeitsrichtung der ungestörten Bewegung des Elektrons relativ zur Richtung der einfallenden

Welle ganz beliebig sein kann, so wird das Mittellintegral der Störungsgeschwindigkeiten die folgende Gestalt haben:

$$w_s = \frac{e}{m} \cdot \frac{i\omega X_0 e^{i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + q i \omega} \cdot \frac{\sin a}{a},$$

wo $a = \frac{\omega \varrho w}{v^2}$ ist. Nach Absonderung des imaginären Teiles der Amplitude erhalten wir:

$$w_s = \frac{e}{m} \cdot \frac{q\omega^2 X_0 e^{i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + q^2\omega^2} \cdot \frac{\sin a}{a}. \tag{8}$$

Eine ganz analoge Formel bekommt man für die mittlere Geschwindigkeit der gestörten Bewegung des Kernes; nämlich

$$w_{1s} = -\frac{e}{m_1} \cdot \frac{q_1\omega^2 X_0 e^{i\omega t}}{(\omega_{10}^2 - \omega^2)^2 + q_1^2\omega_2} \cdot \frac{\sin a_1}{a_1}. \tag{9}$$

Da man die Geschwindigkeit der ungestörten Bewegung des Kernes als klein betrachten kann (der Kern ruht beinahe), so wird für den Kern die Größe $\frac{\sin a_1}{a_1}$ gleich Eins werden. Wenn noch die Eigenfrequenz des Kernes klein im Vergleich mit der Frequenz der einfallenden Welle ist, was anzunehmen plausibel erscheint, so wird Gleichung (9) folgendermaßen aussehen:

$$w_{1s} = -\frac{e}{m_1} \frac{q_1 X_0 e^{i\omega t}}{\omega^2 + q_1^2}. \tag{10}$$

Mit Hilfe von (8) und (10) kann man das Clausiussche Potential folgendermaßen ausdrücken:

$$T = \frac{e^2}{v^2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{e}{m_1} \cdot \frac{[X_0 e^{i\omega t}]^2 \cdot q_1 \cdot q\omega^2}{(\omega^2 + q_1^2)\,[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + q^2\omega^2]} \cdot \frac{\sin a}{a} \cdot \frac{1}{R}.$$

Das Zeitmittel dieses Ausdruckes wird die Gestalt haben:

$$\overline{T} = \frac{e^2}{v^2} \frac{e}{m} \frac{e}{m_1} \frac{X_0^2 q_1 q \omega^2}{2\,(\omega^2 + q_1^2)\,[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + q^2\omega^2]} \frac{\sin a}{a} \frac{1}{R}. \tag{11}$$

§ 5. Jetzt können wir an Hand der Gleichungen (6) und (11) leicht einen Ausdruck für den gesamten Absorptionskoeffizienten finden.

Die Energie, welche in Wärme durch die Moleküle umgewandelt wird, die in einer Säule vom Querschnitt gleich dem Querschnitt einer Molekel eingelagert sind, kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$dU_1 = \tfrac{4}{3} \cdot \pi R^3 k N_0 U.$$

Hier bedeutet U die Energiedichte; k den Absorptionskoeffizienten, bezogen auf eine Molekel; R den Halbmesser der Molekel; N_0 die Zahl der Molekeln in einem Gramm des Stoffes.

Die Energie, welche in derselben Säule der Molekeln in innere Energie der Molekeln verwandelt wird, wird gleich sein:

$$dU_2 = \frac{e^2}{v^2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{e}{m_1} \cdot \frac{N_0}{R} \cdot \frac{U}{\pi} \frac{h_1 h \nu^2}{(\nu^2 + h_1^2)[(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + h^2 \nu^2]} \cdot \frac{\sin a}{a} \cdot$$

Wenn wir diese zwei Größen addieren, erhalten wir für den gesamten Absorptionskoeffizienten die Formel:

$$k = \frac{h^2 \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + h^2 \nu^2}$$

$$\cdot \left\{ \frac{2}{v n} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot \frac{N_0}{h} + \frac{e^2}{v^2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{e}{m_1} \cdot \frac{3 N_0}{4 \pi^2 R^4} \cdot \frac{h_1}{(\nu_0^2 + h_1^2)^2 h} \cdot \frac{\sin a}{a} \right\}. \qquad (12)$$

In der Formel (12) hängt nur eine Größe von der Dichteverteilung der Molekeln und folglich von deren Aufeinanderwirken ab, nämlich die Größe $\frac{\sin a}{a}$; in diesem Ausdruck ist a von ϱ abhängig. Die Größe ϱ hängt in festen Lamellen von der Dichteverteilung folgendermaßen ab:

$$\varrho = \alpha \operatorname{tg} \operatorname{hyp} \beta c, \qquad (13)$$

wo α und β konstante Größen sind und c die Dichte der Verteilung der Molekeln bedeutet.

Diese Formel ist von A. Predwoditelew mit Hilfe der nichteuklidischen Metrik abgeleitet worden. Die Eigentümlichkeit dieser Ableitung zwingt dazu, diese Formel vorläufig als eine halb empirische zu betrachten.

Die beiden Relationen (12) und (13) zusammen erlauben, die Theorie mit dem Experiment zu vergleichen. Die Resultate dieser Vergleichung sind in den Tabellen 1 und 2 und in den Fig. 2 und 3, wo die ausgezogenen Kurven nach den theoretischen Angaben gezeichnet sind, zusammengestellt. Die theoretischen Kurven sind mit Hilfe von drei empirischen Konstanten berechnet — Konstanten, die unbedingt für die Charakteristik einer beliebigen, periodisch abklingenden Kurve nötig sind. Jedoch sind für unsere Kurven von diesen drei Konstanten nur zwei ganz willkürlich. Die dritte Konstante, der Koeffizient bei $\frac{\sin a}{a}$, könnte aus den Elektronenkonstanten berechnet werden.

In der Tat hat dieser Koeffizient die folgende Gestalt:

$$A = \frac{e^2}{v^2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{e}{m_1} \cdot \frac{3}{4 \pi^2} \cdot \frac{N_0}{R^4} \cdot \frac{h_1}{(\nu^2 + h_1^2) h} \cdot$$

Wenn man h_1 und h, wie es Lorentz macht, als Maß der Zahl der Zusammenstöße der Molekeln betrachtet, und wenn h_1^2 genügend klein im Vergleich mit ν^2 ist, so wird der obige Ausdruck vereinfacht in:

$$A = \frac{e^2}{\nu^2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{e}{m_1} \cdot \frac{3}{4\pi^2} \cdot \frac{N_0}{R^4} \cdot \frac{1}{\nu^2}. \tag{14}$$

Wenn man das Molekulargewicht von Kristallviolett gleich 407 setzt und die Schwingungszahl, welche dem Maximum der Absorption entspricht, gleich $5{,}1 \cdot 10^{14}$ annimmt unter der Bedingung, daß $A = 9 \cdot 10^{15}$ ist, wie es aus unseren Versuchen folgt, so erhalten wir für den Halbmesser der Kristallviolettmolekel die Größe $3{,}1 \cdot 10^{-7}$.

Eine ebensolche Größenordnung bekommt man für den Halbmesser der Fuchsinmolekel. Die Übereinstimmung muß man als ganz befriedigend betrachten.

In solcher Weise kann man den Gedanken, den Energieanteil, welcher in die innere Energie der Molekel verwandelt wird, mit Hilfe des Clausiusschen Potentials in Rechnung zu setzen, als gewissermaßen experimentell gestützt betrachten.

Diese Arbeit ist in der ersten Moskauer Universität ausgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. J. A. Kablukow für seine liebenswürdige Überlassung des König-Martensschen Spektrophotometers und Herrn Prof. K. P. Jakowlew und W. J. Romanow für die Bereitstellung der nötigen Mittel unseren Dank auszusprechen.

Ein Elektronenröhren-Generator kurzer elektrischer Wellen[1]).

Von **M. T. Grechowa** in Moskau.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Wenn die Gitter und die Anoden zweier Elektronenröhren durch je ein Drahtsystem veränderlicher Länge, wie in Fig. 1 gezeigt, verbunden werden, so wird dadurch ein Generator ungedämpfter Schwingungen bis 50 cm Wellenlänge herab erhalten. Wird dabei die Anodenspannung auf einem bestimmten Wert zwischen — 5 und + 14 Volt gehalten, so bekommen die beiden Gitter eine Spannung von + 50 bis + 160 Volt. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Wellenlänge von Heizstrom, Gitterspannung, Anodenspannung und vom Verhältnis Anodendurchmesser—Gitterdurchmesser zeigte, daß die Wellenlänge von der Veränderung aller dieser Faktoren abhängig ist, was die Möglichkeit ergibt, eine gegebene Wellenlänge im Bereiche von 50 cm bis zu 1 m zu erhalten. Die Veränderung der Wellenlänge, die in diesem Generator durch die Veränderung der Gitterspannung E_g hervorgerufen wird, entspricht nicht den Formeln von Barkhausen und Kurz sowie nicht denen von Scheibe, was auf die kompliziertere Natur der Schwingungen hinweist, die in diesem Generator erzeugt werden und in starkem Maße von den Dimensionen des Anodenschwingungskreises abhängen.

Bei den Untersuchungen, die mit elektrischen Wellen von einer Wellenlänge kürzer als 1 m ausgeführt worden sind, sind meistenteils gedämpfte Schwingungen angewandt worden, die mittels eines Funkengenerators erzeugt wurden. Es ist aber von großem Interesse, auch in diesem Bereiche des elektrischen Spektrums für verschiedene Untersuchungen ungedämpfte Schwingungen zu gebrauchen. Deshalb ist vom Verfasser auf Anregung von Prof. Dr. W. I. Romanoff eine Methode für die Erzeugung kurzer ungedämpfter elektrischer Wellen von 50 cm bis zu 1 m Wellenlänge ausgearbeitet worden, die ihrem Schema nach von dem seinerzeit von Barkhausen und Kurz[2]) beschriebenen Generator für Wellen derselben Länge verschieden ist und auch mit denselben Elektronenröhren Schwingungen größerer Intensität zu erzeugen erlaubt.

I. Der Generator. Der Generator besteht aus zwei Elektronenröhren, die symmetrisch auf einer horizontalen Hartgummiplatte befestigt sind (Fig. 1 und 2). Auf einer Seite der Platte befinden sich zwei parallele gerade Drähte AA' und BB', je 3 mm Durchmesser und in 4 cm Entfernung voneinander. Von jedem Draht ist ein Ende mit je einer der Anoden verbunden. Die beiden anderen Drahtenden sind miteinander durch eine

[1]) Diese Arbeit wurde auf dem IV. Russischen Physikertag vorgetragen. Leningrad, September 1924.

[2]) H. Barkhausen und K. Kurz, Phys. ZS. **21**, 1, 1920.

verschiebbare Brücke verbunden, welche folgende Beschaffenheit hat. An einer 5 cm langen und 2 cm breiten Kupferplatte sind in einer gegenseitigen Entfernung von 4 cm zwei Messingröhrchen senkrecht zur Platte angelötet, die solch einen inneren Durchmesser haben, daß die Anodendrähte mit leichter Reibung in sie hereingeschoben werden können. Es wurden Brücken mit Röhrchen verschiedener Länge, von 5 bis 20 cm, gebraucht. Die Verschiebung der Brücke veränderte die Länge der „Anodendrähte". Zwei ebensolche Drähte mit einer gleichen Brücke werden mit den beiden Gittern verbunden und verlaufen in derselben horizontalen Ebene, aber in entgegengesetzter Richtung.

Die Glühdrähte wurden parallel geschaltet, der Heizstrom und die Heizspannung an dem Amperemeter A und dem Voltmeter V_3 abgelesen.

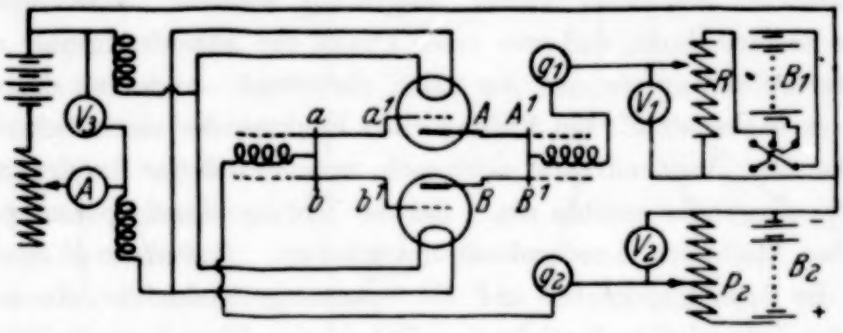


Fig. 1.

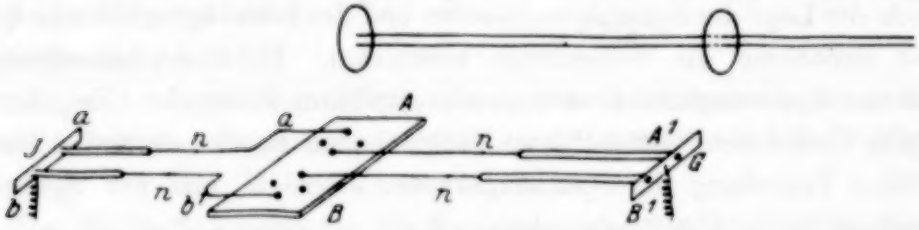


Fig. 2.

Die Gitter- und die Anodenspannung werden über die betreffende Brücke von den Batterien B_1 und B_2 durch die Potentiometer P_1 und P_2 zugeführt. Die Voltmeter V_1 und V_2 dienen zur Messung der Spannungsunterschiede Anode–Glühfaden und Gitter–Glühfaden. An den Mikroamperemetern G_1 und G_2 (im Nebenschluß) werden der Anodenstrom und der Gitterstrom gemessen Der Heizstrom und die Anoden- und Gitterspannung werden über Drosselspulen zugeführt.

II. Die Erzeugung der Schwingungen. Die Schwingungen entstanden in einem Anodenspannungsbereich von -5 bis $+14$ Volt und einem Gitterspannungsbereich von $+50$ bis $+160$ Volt. Die Ver-

suche wurden mit Verstärkerröhren der „Odessaer Radiofabrik", des „Schwachstromtechnik-Trusts", des „Radiolaboratoriums in Nijni-Novgorod" und der Firma E. Huth, sowie mit Röhren, die im hiesigen Laboratorium — Vakuumtechnische Abteilung des Staatlichen Elektrotechnischen Prüfungsinstituts — angefertigt wurden, ausgeführt.

Mit den Röhren von E. Huth und denen des „Radiolaboratoriums in Nijni-Novgorod", die beide plattenartige Anoden haben, wurden keine Schwingungen erhalten. Mit den übrigen benutzten Röhrenarten, die zylindrische Elektroden haben, wurden Schwingungen erzeugt.

Das Vorhandensein von Schwingungen konnte durch die Annäherung an die „Anodendrähte" oder die „Gitterdrähte" von einigen Windungen dünnen Drahtes, die in Serie mit einem Kristalldetektor und einem Mikroamperemeter geschaltet waren, festgestellt werden. Eine andere Methode bestand darin, daß man einen Punkt der „Anodendrähte" oder der „Gitterdrähte" erdete und die dabei eintretende Änderung des Anodenstromes beobachtete. Bei Erdung eines Punktes, der einem Schwingungsbauche der „Anodendrähte" entsprach, verschwand der Anodenstrom und die Schwingungen setzten aus. Bei der Erdung eines Spannungsknotenpunktes blieb der Anodenstrom unverändert. Auf diese Weise konnte man die Spannungsknoten und die Spannungsbäuche der Anodendrähte und der Gitterdrähte bestimmen. Dabei wies diese Veränderlichkeit des Anodenstromes auf die Anwesenheit von kurzwelligen Schwingungen hin. Nach der Lage der Schwingungsknoten und der Schwingungsbäuche konnte man annähernd die Wellenlänge bestimmen. Dabei ist bemerkenswert, daß der Spannungknoten sich in unmittelbarer Nähe der die „Anodendrähte" oder die „Gitterdrähte" verbindenden Brücke befand. Die ungefähre Verteilung der Spannungsknoten J und G und der Spannungsbäuche ν ist in Fig. 2 angegeben.

Zur Bestimmung der Spannungsknoten und -bäuche war es vorteilhafter, die „Anodendrähte" zu benutzen, da in den „Gitterdrähten" die Knoten und Bäuche nicht scharf ausgeprägt waren, und die Veränderung des Anodenstromes bei Erdung eines Spannungsbauches in diesem Falle nicht selten nur 25 Proz. betrug, während bei Erdung eines Spannungsbauches der „Anodendrähte" der Anodenstrom bis zu Null sank.

Zur genauen Bestimmung der Wellenlänge diente ein Lechersches Drahtsystem, welches aus zwei parallel gezogenen Kupferdrähten von 0,8 mm Durchmesser bestand, deren gegenseitige Entfernung 2 cm betrug. Das System war an einem Ende durch eine unbewegliche, am anderen durch eine verschiebbare Brücke geschlossen. Als Brücken dienten runde

Scheiben aus Kupfer oder Zink von 15 bis 30 cm Durchmesser. Der verschiebbaren Brücke war ein Thermoelement parallel geschaltet.

Um die schädliche Wirkung der „Gitterdrähte" zu veringern, mußte die induktive Kopplung des Generators mit dem Lecherschen System in folgender Weise vorgenommen werden. Die Drähte des Lecherschen Systems wurden oberhalb der Anodendrähte in einer Entfernung von 15 bis 50 cm ihnen parallel gezogen, und die Brücken wurden so eingestellt, daß die „Gitterdrähte" hinter der unbeweglichen Brücke blieben. Fig. 2 erläutert diese Versuchsanordnung. Mit dieser Kopplungsart wurde eine scharfe Resonanzkurve erhalten (Fig. 3, Kurve I). Wenn dagegen das Lechersche System sich nicht nur über den „Anodendrähten" allein, sondern auch teilweise über den „Gitterdrähten" oder nur über letzteren allein befand, so wurde die Resonanzkurve flach, die Intensität der Schwingungen geringer und die Ausschläge des mit dem Thermoelement verbundenen Galvanometers sanken bei keiner Lage der verschiebbaren Brücke bis auf Null (Fig. 3, Kurve II).

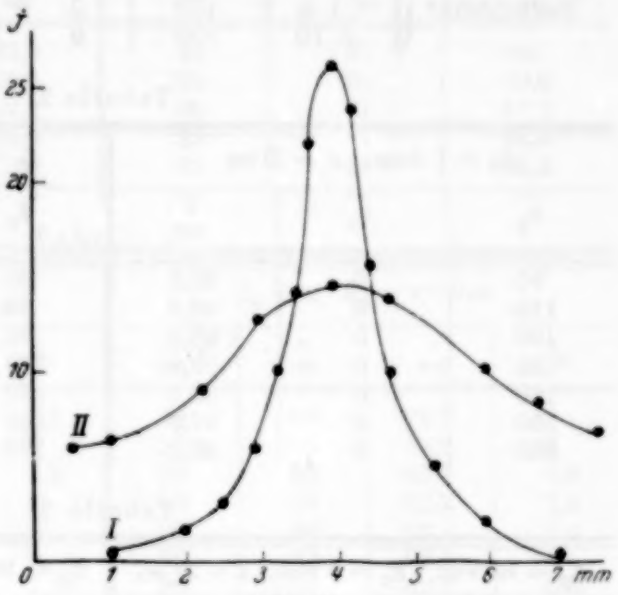


Fig. 3.

Um die Bedingungen für die Erzeugung elektrischer Wellen mittels des oben beschriebenen Schaltungsschemas zu ermitteln, wurde die Abhängigkeit der Wellenlänge vom Heizstrom, von der Anodenspannung, der Gitterspannung und vom Verhältnis Anodendurchmesser–Gitterdurchmesser untersucht. Die Resultate dieser Versuche sind in den Tabellen 1, 2 und 3 dargestellt, welche die Abhängigkeit der Wellenlänge von den verschiedenen Faktoren angeben. Die in diesen Tabellen benutzten Bezeichnungen sind folgende: E_a Anodenspannung in Volt, E_g Gitterspannung in Volt, J_a Anodenstrom in Skalenteilen (wobei 1 Skt. gleich etwa 7,6 mA ist), J_h Heizstrom in Ampere, d_a Anodendurchmesser, d_g Gitterdurchmesser, A Länge der „Anodendrähte", G Länge der „Gitterdrähte", λ Wellenlänge. Wie aus den Tabellen ersichtlich, wächst die Wellenlänge mit der Ver-

Tabelle 1.

Röhrenart	E_a	E_g	d_a mm	d_g mm	λ cm	d_a/d_g
„Schwachstrom-technik-Trust“	− 5	100	9,5	3	61,6	3,17
	0	100	9,5	3	73,6	3,17
	+ 5	100	9,5	3	96	3,17
	+ 10	100	9,5	3	100	3,17
	5	100	—	—	—	—
„Odessaer Radiofabrik“	− 5	100	9	4	56,8	2,25
	0	100	9	4	62,6	2,25
	+ 5	100	9	4	67,8	2,25
	+ 10	100	9	4	73	2,25

Tabelle 2

J_h = 1 Amp., A = 23 cm			J_h = 1 Amp., A = 23 cm, 28 cm		
E_g	E_a	λ cm	E_g	E_a	λ cm
95	0	66,5	95	0	66,5
110	0	63,0	95	5	72,5
120	0	60,0	95	8	75,8
135	0	59,2	120	0	60,8
140	0	58,7	120	5	67,0
150	0	57,5	120	8	72,4
160	0	56,2	120	10	75,0

Tabelle 3.

E_g = 100 Volt, E_a = 0 Volt, A = 23 cm			E_g = 100 Volt, E_a = 0 Volt, A = 23 cm		
J_a	J_h	λ cm	J_a	J_h	λ cm
1,5	0,8	75	9	1,10	58,5
2	0,9	68	11	1,15	56
6	1,0	63	15	1,20	51
7	1,05	61	—	—	—

größerung des Verhältnisses d_a/d_g (Tabelle 1) sowie mit Steigerung der Anodenspannung und verkleinert sich mit Steigerung der Gitterspannung (Tabelle 2). Mit Steigerung des Heizstromes verkleinert sich die Wellenlänge (Tabelle 3). Außer dem Einfluß der Elektrodendurchmesser, des Heizstromes und der Spannungen hängt die Wellenlänge noch von der Länge der „Anodendrähte“ ab. Bei konstanten anderen Betriebsbedingungen ändert sich die Wellenlänge in Abhängigkeit von der Änderung der Länge der Anodendrähte so, daß mit Vergrößerung dieser Länge die Wellenlänge größer, mit Verkleinerung derselben kleiner wird. Tabelle 4 gibt diese Abhängigkeit an. Bei einer Veränderung der Länge der „Gitterdrähte“ wird nur die Intensität der Schwingungen, nicht aber die Wellen-

länge geändert. Wenn alle übrigen Bedingungen unverändert bleiben und nur die Länge der „Gitterdrähte" verändert wird, so verläuft die Änderung der Schwingungsintensität der Änderung des Anodenstromes parallel. Tabelle 5 gibt die Abhängigkeit des Anodenstromes und folglich der Schwingungsintensität von der Länge der „Gitterdrähte" an. Aus

Tabelle 4.

$E_a = 0$, $E_g = 110$ Volt			$E_a = 0$, $E_g = 110$ Volt		
A cm	G cm	λ cm	A cm	G cm	λ cm
40	21	72,0	40	31	72,1
35	21	69,6	35	31	69,8
30	21	67,2	30	31	67,2
25	21	64,5	25	31	64,6
20	21	62,6	20	31	62,2
15	21	60,5	—	—	—

Tabelle 5.

$E_a = 0$, $E_g = 110$ Volt				$E_a = 0$, $E_g = 110$ Volt			
A cm	G cm	λ cm	J_a	A cm	G cm	λ cm	J_a
30	10	67,2	0,3	20	10	62,2	3
30	15	67,2	2	20	15	62,2	5
30	20	67,2	2,5	20	20	62,2	5,8
30	25	67,2	8	20	25	62,2	7,5
30	30	67,2	12	20	30	62,2	6,4
30	35	67,2	4	20	35	62,2	4
30	40	67,2	1,5	20	40	62,2	0,5
30	45	67,2	0,3	20	45	62,2	0,2

dieser Tabelle ist ersichtlich, daß das Intensitätsmaximum bei einer bestimmten Länge der „Gitterdrähte", also bei Resonanz zwischen Gitterkreis und Anodenkreis erhalten wird.

Es konnte also durch Variieren der Anodenspannung von — 5 bis + 14 Volt, der Gitterspannung von + 50 bis + 160 Volt, des Heizstromes von 0,8 bis 1,2 Amp. (diese Angabe bezieht sich auf zwei parallel geschaltete Röhren) und der Länge der „Antennendrähte" von 10 bis 45 cm die Wellenlänge von 50 bis 85 cm verändert werden. Die Länge der „Antennendrähte" wurde nur in einem Bereiche von 10 bis 45 cm variiert, weil bei Längen kleiner als 10 cm oder größer als 45 cm die Schwingungen verschwanden.

Bei der Messung der Abhängigkeit des Anodenstromes von der Anodenspannung und von der Gitterspannung wurden Kurven erhalten, die in Fig. 4 und 5 dargestellt sind. Die Kurven der Fig. 4 geben die Beziehung zwischen Anodenstrom und Gitterspannung bei vier ver-

schiedenen Anodenspannungen an. Diese letzte Kurve hat das Aussehen einer gewöhnlichen Kennlinie, und bei der ihr entsprechenden Anodenspannung werden Schwingungen bei keiner Gitterspannung erhalten. Bei den Kurven I, II, III werden Schwingungen von den Punkten *a*, *b*, *c* an bei weiterer Steigerung der Gitterspannung ungefähr im Bereiche 85 bis 160 Volt erhalten — weiter konnte die Gitterspannung wegen der ungenügenden Entgasung der bei diesen Versuchen verwandten Röhren nicht gesteigert werden —, da bei höheren Spannungen ein Aufleuchten der Röhren, also starke Ionisation der Restgase, welche die Schwingungen

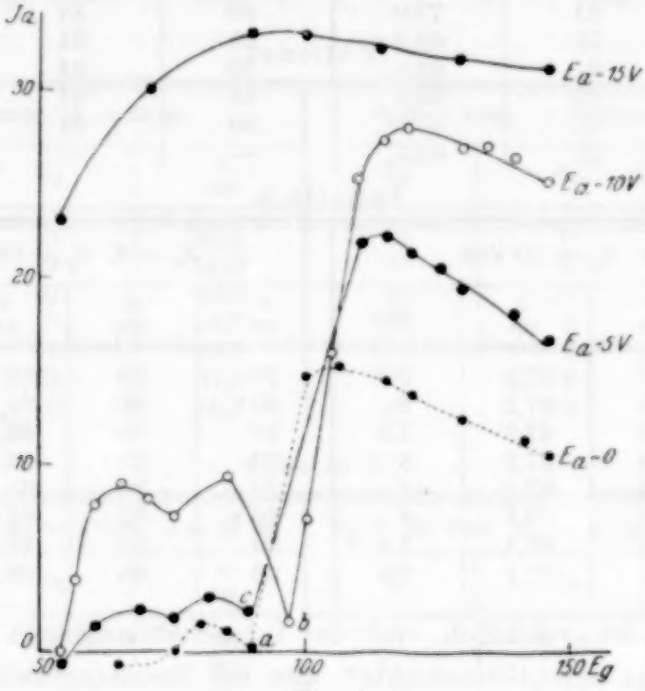


Fig. 4.

herabsetzte und das Leben der Röhre gefährdete, eintrat. Die Kurven der Figur beziehen sich auf Röhren der „Odessaer Radiofabrik". Die für andere Röhrenarten aufgezeichneten Kurven haben den gleichen Charakter, nur sind die Punkte *a*, *b*, *c*, d. h. der Anfang des steilen Anstieges der Kurve, nach der einen oder der anderen Seite verschoben.

Wenn man die Veränderung des Anodenstromes mit der Änderung der Anodenspannung verfolgt, so erhält man Kurven wie die in Fig. 5 aufgezeichneten. Der Bereich der Schwingungen im Falle der Kurven I, II, III, erstreckt sich vom Nullpunkt der Kurven — $E_a = 0$ — bis zu den Punkten *n*, *p*, d. i. bis zum Anfang des steilen Abfallens der Kurven, in welchem Punkte die Schwingungen plötzlich aussetzen. Der Teil dieser Kurven, der durch eine punktierte Linie dargestellt ist,

konnte nicht aufgenommen werden, weil hier bei einer Steigerung der Anodenspannung auf 0,1 Volt die Schwingungen und der Anodenstrom plötzlich verschwanden und die Anodenspannung ohne weitere Berührung des Potentiometers auf einen Betrag von 2 bis 3,5 Volt stieg. Im Falle der Kurve IV, also bei $E_g = 140$, erstreckte sich der Bereich der Schwingungen von der Anodenspannung Null bis zu den Stellen der Kurven, die nicht ausgezogen sind, wo die Schwingungen, allmählich schwächer werdend, verschwanden.

Die Punkte m, n, p, q und a, b, c, d können sich um einige Volt nach der einen oder nach der anderen Seite hin verschieben, und zwar je

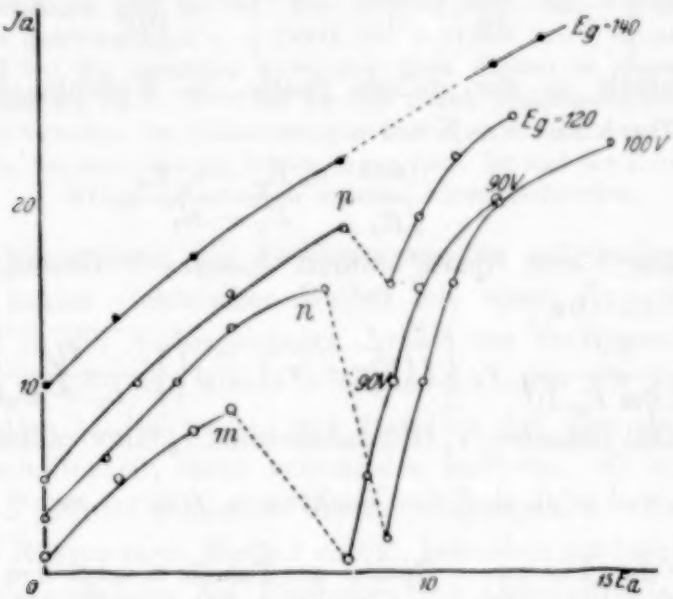


Fig. 5.

nach der Richtung, in welcher man den Verlauf der Kurven beim Variieren der Anodenspannung oder der Gitterspannung verfolgt, sowie auch nach der Reihenfolge, in welcher Heizstromkreis, Anodenstromkreis und Gitterstromkreis geschlossen werden. Wie daraus ersichtlich, sind die Bedingungen des Einsetzens und des Verschwindens der Schwingungen nicht ganz stabil.

Von Barkhausen und Kurz[1]) ist eine Theorie für die Schwingungen dieser Art aufgestellt worden, die weiter von Scheibe[2]) entwickelt worden ist. Nach dieser Theorie soll die Wellenlänge nicht von den Dimensionen des Anoden- und Gitterkreises abhängen, sondern nur durch die innere Beschaffenheit und die Betriebsbedingungen der Röhre bedingt sein. Da die Schwingungen, die in der hier beschriebenen Schaltung erzeugt werden, eine Abhängigkeit von der Länge der „Anoden-

[1]) Barkhausen und Kurz, l. c.
[2]) A. Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, 54, 1924.

drähte", wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich, zeigen, und da andererseits ihre Wellenlänge auch durch die inneren Betriebsbedingungen bestimmt wird, so war es interessant, die Wellenlänge, die bei einer bestimmten Länge der „Anodendrähte" gemessen wurde, mit der nach den Formeln von Barkhausen-Kurz und Scheibe berechneten zu vergleichen.

Tabelle 6.

E_g Volt	Bereich der beobachteten λ cm	λ berechnet Barkhausen-Kurz cm	λ berechnet Scheibe cm
110	72 bis 60,5	85,8	81
130	68 „ 55	78,9	74,5
160	64 „ 51	70,8	66,75

Tabelle 6 enthält in der dritten Spalte die Wellenlängen nach der Formel von Barkhausen-Kurz:

$$\lambda = \frac{1000}{\sqrt{E_g}} \quad \frac{d_a E_g - d_g E_a}{E_g - E_a},$$

berechnet. Die vierte Spalte enthält dieselbe Wellenlänge nach der Formel von Scheibe:

$$\lambda = \frac{4c}{\sqrt{2c/m\, E_g\, 10^8}}\, r_g \left\{ f\left(\sqrt{\lg_e r_g/r_0}\right) + g\left(\sqrt{\frac{E_g}{(E_g - E_a)} \lg_e \frac{r_a}{r_g}}\right)\right\},$$

berechnet. Dabei bedeuten; r_0 Glühfadenradius, r_g Gitterradius, r_a Anodenradius. $f(x)$ und $g(x)$ sind die Funktionen $f(x) = x e^{-x^2} \int_0^x e^{u^2} du$, $g(x) = x e^{x^2} \int_0^x e^{-u^2} du$. Die zweite Spalte der Tabelle 6 zeigt den Bereich der Wellenlängen, die sich bei derselben Gitterspannung und derselben Anodenspannung, aber bei verschiedenen Längen der „Anodendrähte" ergibt.

Die Abweichung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten zeigt, daß wir in den Schwingungen, die in der in dieser Arbeit benutzten Schaltung entstehen, einen komplizierteren Fall haben, welcher sich in den Rahmen der Theorie von Barkhausen und Kurz nicht einfügen läßt. Darauf scheint auch die Abhängigkeit des Entstehens dieser Schwingungen von den Vakuumverhältnissen der Röhren, was den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden soll, hinzudeuten.

Zum Schluß erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. W. I. Romanoff für die ständige Leitung dieser Arbeit sowie für die mir zur Verfügung gestellten Apparate und Mittel meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Moskau, Vakuumtechn. Abt. d. Staatl. Elektrotechn. Prüfungsinstituts, Sept. 1924.

Über den Einfluß der Restgase auf die Schwingungen eines kurzwelligen Elektronenröhrengenerators [1]).

Von **M. T. Grechowa** in Moskau.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Es wird ein Elektronenröhrengenerator, der nach dem vom Verf. in der vorhergehenden Arbeit angegebenen Schema erbaut ist und bei dem die Elektronenröhren dauernd mit der Pumpeinrichtung verbunden sind, untersucht. Ein bestimmter Druck wird in den Röhren hergestellt und nach der Methode von Kaufmann und Serowy gemessen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Druck. Die Abhängigkeit der Wellenlänge und der Intensität der Schwingungen vom Druck der Restgase wird untersucht. Es wird gefunden, daß bei der benutzten Schaltung diese Größen in einem Druckbereiche von $5 \cdot 10^{-8}$ mm Hg bis $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg vom Druck unabhängig sind. Bei höheren Drucken verschwinden die Schwingungen bei etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Eine neue Schaltung, die bequemer als die früher angegebene ist und die Erzeugung kürzerer Wellen zu erlauben scheint, wird beschrieben.

Die Untersuchung der Bedingungen, die notwendig sind für die Erzeugung kurzer elektrischer Wellen mit einem Zweiröhrengenerator, wie solcher in der vorhergehenden Arbeit des Verfassers [2]) beschrieben worden ist, zeigte, daß diese Bedingungen sowie die Energie der erzeugten Wellen bei Röhren ein und derselben Art, also ein und derselben inneren Beschaffenheit, etwas verschieden ausfielen. Es konnte vermutet werden, daß auf das Entstehen der Schwingungen der Druck der Restgase in den Röhren einen Einfluß ausübt, besonders nachdem Nettleton [3]) bei einer Untersuchung des Einflusses von Quecksilberdampf, Luft und Wasserstoff auf die in der Schaltung von Barkhausen und Kurz [4]) erzeugten Schwingungen gefunden hat, daß in seiner Röhre die Schwingungen in einem Druckbereiche von $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg bis $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg auftraten, bei Drucken aber, die niedriger als $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg waren, verschwanden. Daraus schließt Nettleton, daß die Ursache des Entstehens der von ihm beobachteten Schwingungen den Gasionen zuzuschreiben ist. Andererseits ist die Schaltung, die vom Verfasser zur Erzeugung kurzer elektrischer Schwingungen benutzt worden ist, etwas abweichend von der ursprünglichen Schaltung von Barkhausen und

---

[1]) Diese Arbeit ist auf einer Sitzung der Moskauer Physikalischen Gesellschaft im Februar 1925 vorgetragen worden.

[2]) M. T. Grechowa, ZS. f. Phys. **35**, 50—58, 1925.

[3]) Nettleton, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 353, 1922; in dem Jahrb. d. drahtl. Telegr. **21**, 359, 1923, referiert.

[4]) Barkhausen und Kurz, Phys. ZS. **21**, 1, 1920.

Kurz. Deswegen war es wünschenswert, durch eine spezielle Untersuchung klarzustellen, in welchem Maße bei Benutzung dieser Schaltung der Druck der Restgase einen Einfluß auf das Verhalten der Schwingungen und die Bedingung ihrer Entstehung ausübt. Diese Frage bildet das Thema vorliegender Arbeit.

Die Apparatur. Zwei Elektronenröhren, die zur Erzeugung der Schwingungen dienten [1]), und eine Elektronenröhre, mit welcher die Druckmessungen (siehe weiter unten) ausgeführt wurden, waren durch ein weites Glasrohr, ohne jegliche Verengerung zum Abschmelzen, mit der Pumpeinrichtung verbunden. Letztere bestand aus einer Rotationsölluftpumpe P (Pfeiffer), dem Glashahn k, den Kondensations-Glasluftpumpen nach

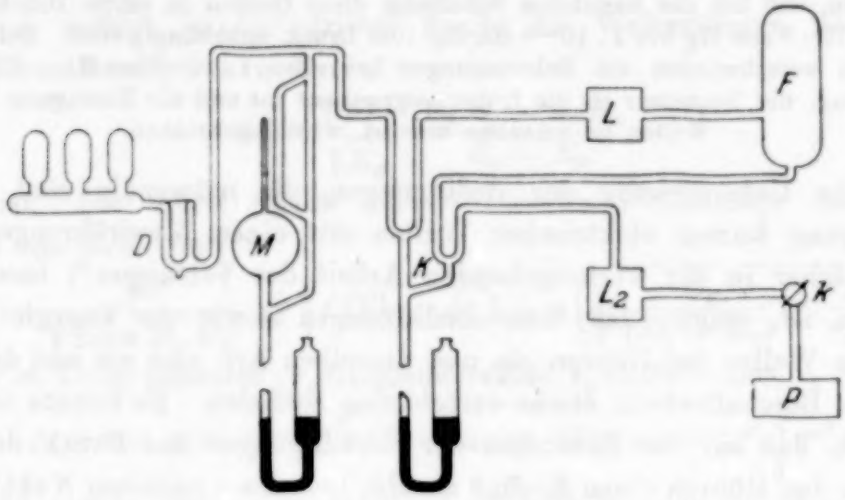


Fig. 1.

Langmuir L_2 und L_1, dem Glasreservoir F, dem doppelten Quecksilberhahn K, dem Mac Leodschen Manometer M und dem Ausfriergefäß D.

Die Pumpen L und L_2 sind in Serie miteinander, mit dem Quecksilberhahn K und dem Reservoir F geschaltet. Dieses Schema erlaubt es, die Pumpe L bei geschlossenem unteren Hahn K, geschlossenem Hahn k und ausgeschalteter Rotationsvorpumpe mehrere Stunden lang ohne Unterbrechung arbeiten zu lassen, wobei das Reservoir F als Vorvakuum dient. Dieses Schema ermöglicht, auch beliebige Gasmengen in die zu untersuchenden Röhren einzuführen [2]).

---

[1]) Siehe S. 50 der vorhergehenden Arbeit.

[2]) Solch ein Pumpaggregat mit den zwei Langmuirschen Pumpen, dem Vorvakuumreservoir und dem doppelten Quecksilberhahn — im Laboratorium von Prof. Dr. W. I. Romanoff ausgearbeitet — bietet große Bequemlichkeiten beim Arbeiten im hohen Vakuum.

Die Druckmessungen. Zu den Druckmessungen diente eine Verstärkerröhre, die folgende Dimensionen hatte: Anodendurchmesser 9 mm, Gitterdurchmesser 3,8 mm, Glühfadendurchmesser 0,049 mm. Die Schaltung, welche zu den Druckmessungen diente, ist in Fig. 2 wiedergegeben: B_1 ist die Heizbatterie, B_2 eine Batterie von 2,6 Volt Spannung, welche die negative Spannung des Gitters lieferte, B_3 die Anodenspannungsbatterie. Letztere Spannung wurde mittels eines Potentiometers variiert.

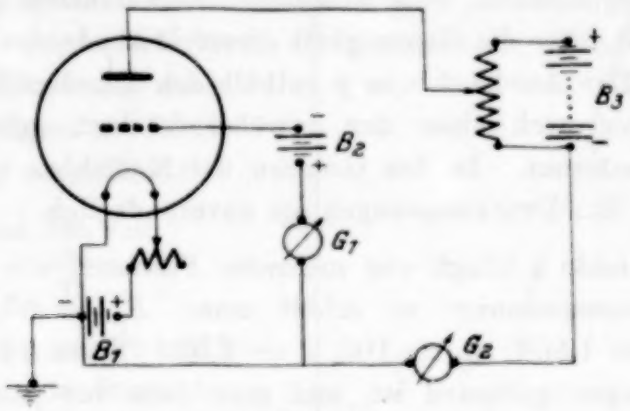


Fig. 2.

Das Mikroamperemeter G_2 (im Nebenschluß) diente zur Messung des Anodenstromes, ein Drehspul-Spiegelgalvanometer G_1 von Siemens & Halske, Empfindlichkeit $8 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt., diente zur Messung des Gitterstromes.

Für diese Schaltung haben Kaufmann und Serowy[1]) eine Methode zur Berechnung des Koeffizienten „k" in der Formel $p = k \frac{J_g}{J_a}$ angegeben, wo p der Gasdruck in der Röhre, J_g der Gitterstrom (Ionenstrom), J_a der Anodenstrom (Elektronenstrom) ist. Für k geben sie die Formel:

$$k = \frac{1}{(E_a - E'_g)\, b} \int_{r_g}^{r_a} r\, f(P)\, d\, P.$$

wo $f(P)$ die von Mayer experimentell untersuchte Funktion[2]) darstellt und

$$P = E'_g + (E_a + E'_g)\, b \lg_e \frac{r}{r_g}, \qquad E'_g = \frac{b\,(E_g + D\,E_a)}{D\,(a+b) + b},$$

$$a = \frac{1}{\lg_e \frac{r_g}{r_0}}, \qquad b = \frac{1}{\lg_e \frac{r_a}{r_g}}.$$

[1]) W. Kaufmann und Fr. Serowy, ZS. f. Phys. **5**, 319, 1921.
[2]) F. Mayer, Ann. d. Phys. **45**, 1, 1914.

D bedeutet den Durchgriff der Röhre, E_a die Anodenspannung, E_g die Gitterspannung, r_g den Radius des Gitters, r_a den Radius der Anode, r_0 den Radius des Glühfadens, p erhält man in mm Hg. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die Arbeit von Kaufmann und Serowy hingewiesen. Kaufmann und Serowy haben den Druck in fertigen, von der Pumpe abgeschmolzenen Röhren gemessen. In vorliegender Arbeit wurde keine besondere Untersuchung der Elektronenröhre als Ionisierungsmanometer vorgenommen, eine Reihe von Vorversuchen gibt aber doch die Möglichkeit, über die Genauigkeit dieser Methode der Druckmessung zu urteilen. Der Ausdruck von p enthält den Durchgriff D der Röhre. Letzterer wurde nach einer der gewöhnlich dazu gebrauchten Meßschaltungen bestimmt. In den Grenzen der Meßfehler erwies sich der Durchgriff bei den Druckmessungen als unveränderlich.

Die Konstante k hängt von mehreren Faktoren ab, unter anderen von der Anodenspannung; so erhält man: $E_a = 50$, $k = 0{,}505$; $E_a = 75$, $k = 1{,}504$; $E_a = 100$, $k = 2{,}33$. Wenn k für verschiedene Anodenspannungen gefunden ist, und man dann für jede dieser Spannungen J_a und J_g mißt, so erhält man mehrere Werte für ein und denselben Druck. In Tabelle 1 sind solche Druckwerte dargestellt. Sie sind für sechs verschiedene Drucke bei drei verschiedenen Anodenspannungen erhalten. Bei ein und demselben Drucke unterscheiden sich diese einzelnen Werte nicht mehr als um 5 Proz.

Tabelle 1.

E_a Volt	Druck mm Hg	E_a Volt	Druck mm Hg
125	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	125	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
100	1,3	100	2,45
75	1,25	75	2,6
125	3,55	125	3,20
100	3,50	100	3,15
75	3,50	75	3,10
125	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$	125	5,25
100	1,35	100	5,15
75	1,35	75	5,15

In der Fig. 3 geben die geraden Linien die Abhängigkeit des Ionenstromes E_g vom Elektronenstrome bei verschiedenen Drucken und verschiedenen Anodenspannungen. Der Elektronenstrom wurde dabei durch Variieren des Heizstromes J_h verändert. Wenn wir die Abhängigkeit des Ionenstromes von dem Drucke bei konstantem Anoden-

potential und konstanter Heizung des Glühfadens darstellen, so erhalten wir ein Bündel gerader Linien, wie sie Fig. 4 zeigt.

Die in der Fig. 4 in einem Bereiche von $1 . 10^{-6}$ bis $6 . 10^{-5}$ gezeichneten Geraden sind Teile der Geraden, die im Bereiche von $3 . 10^{-8}$ bis $1 . 10^{-4}$ gemessen worden sind. Nach diesen Geraden kann man mit genügender Genauigkeit den Druck bestimmen, wenn man den Ionenstrom gemessen hat. Alle Druckmessungen wurden bei Elektronenströmen, deren Betrag die folgenden Werte nicht überstieg, ausgeführt:

0,6	mA	bei	125	Volt
0,38	„	„	100	„
0,22	„	„	75	„

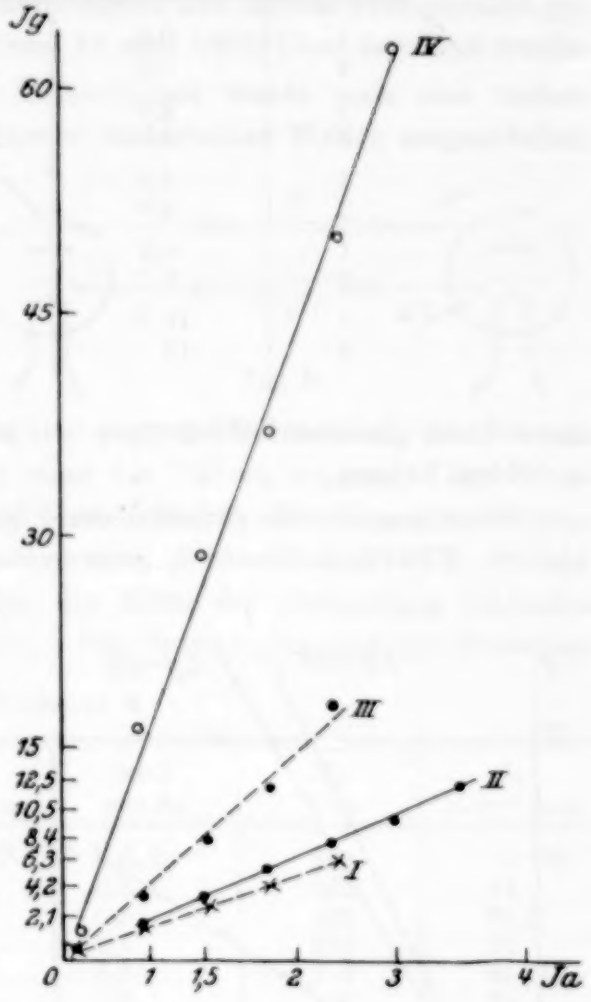


Fig. 3.

Dushmann und Found[1]) haben für ein von ihnen besonders gebautes Ionisationsmanometer gezeigt, daß das lineare Verhältnis zwischen Ionenstrom und Druck bei $E_a = 125$ Volt und $J_g = 0{,}5$ mA bis zu einem Druck von 50 bar, bei $E_a = 250$ Volt und $J_g = 20$ mA bis zu einem Druck von 1 bar besteht. Der Umstand, daß in unseren Versuchen ein lineares Verhältnis zwischen Druck und Ionisationsstrom gefunden worden ist, ist also dadurch zu erklären, daß die benutzten Elektronenströme genügend klein waren[2]).

Um Gewißheit zu haben, daß in allen drei an der Pumpvorrichtung sitzenden Röhren derselbe Druck herrschte, wurden Kontrollversuche ausgeführt, bei denen der Druck in zwei gleichgestalteten Röhren gleich-

[1]) S. Dushmann und C. G. Found, Phys. Rev. **17**, 7, 1921; **23**, 734, 1924.

[2]) Siehe auch die Arbeit von Helmut Simon, Telef.-Ztg. 1923, S. 56, Nr. 32/33, in welcher sich auch ein linearer Zusammenhang zwischen Druck und Ionenstrom bei verschiedenen Röhren ergeben hat.

zeitig bestimmt wurde. Die Resultate dieser Kontrollversuche sind in Tabelle 2 dargestellt. Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, war der Ionen-

Tabelle 2.

Röhre Nr.	Ionenstrom 1.10^{-9} Amp.	Röhre Nr.	Ionenstrom 1.10^{-9} Amp.
1	0,5	1	16
2	0,5	2	16,5
1	3,0	1	30
2	3,0	2	31
1	4,5	1	42
2	4,5	2	42,5
1	8,0	1	68
2	8,2	2	69,5
1	12	1	96,5
2	12	2	98

strom unter gleichen Bedingungen bei jedem Beobachtungspaar derselbe in beiden Röhren.

Es zeigen also die Geraden der Fig. 3 und 4, daß man bei genügend kleinem Elektronenstrome J_g jede zylindrische Elektronenröhre in der Schaltung von Kaufmann und Serowy als ein sehr genaues und bequemes Manometer benutzen kann, und zwar für sehr niedrige Drucke, die außerhalb des Bereiches der bekannten Vakuummeter fallen. Dabei würde für ein Gas, für welches die Mayerschen Kurven unbekannt sind, nur eine Eichmessung, die auch in verhältnismäßig höherem Druckbereiche vorgenommen werden kann, erforderlich.

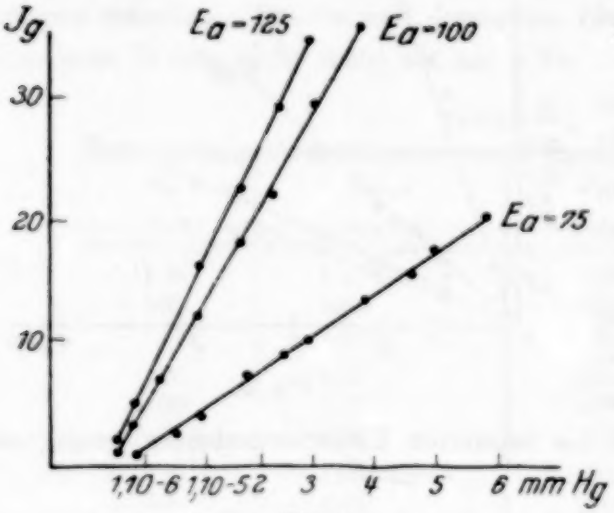


Fig. 4.

Die Erzeugung der Schwingungen. Wie oben erwähnt, dienten zwei von den an der Pumpvorrichtung sitzenden Röhren zur Erzeugung der Schwingungen. Die benutzte Schaltung ist in den Fig. 1 und 2 der vorhergehenden Arbeit gegeben (s. S. 51), wo auch die anderen näheren Angaben zu finden sind. Hier möge nur erwähnt werden, daß der Heiz-

strom einen sehr starken Einfluß auf den „Anodenstrom“ (s. vorh. Arb.) sowie die Intensität der Schwingungen hatte. Bei den vergleichenden, bei verschiedenen Drucken ausgeführten Versuchen dieser Arbeit war es deshalb sehr wichtig, den Heizstrom möglichst konstant zu halten. Das wurde dadurch erzielt, daß der Betrag des Heizstromes fortwährend durch die Größe des Emissionsstromes kontrolliert und mittels zwei parallel geschaltenen Schiebewiderständen von 16 und 1800 Ohm reguliert wurde.

Während der Ausführung dieser Arbeit wurde noch eine andere Schaltung für die Erzeugung kurzer elektrischer Wellen ausgearbeitet, die bequemer als die S. 51 beschriebene Schaltung ist und auf die als Ergänzung der früheren Arbeit hingewiesen werden möge. In dieser neuen Schaltung, die schematisch in Fig. 5 dargestellt ist, wird die Veränderung des Schwingungskreises durch Verschieben einer der Röhren erhalten. Die Gitter und die Anoden der beiden auf verschiebbaren Unterlagen befestigten Röhren sind durch gerade Kupferdrähte $A\,A'$ und $B\,B'$ (Fig. 5) verbunden, die mit Reibung in den die Mitte der Verbindung bildenden Kupferröhren $C\,C'$ gleiten können. Die Spannungen und der Heizstrom

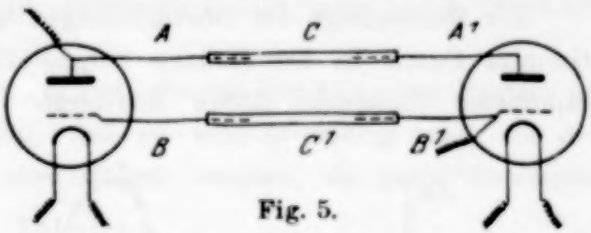


Fig. 5.

Tabelle 3.

Druck mm Hg	E_g Volt	J_a 1.10^{-4} Amp.	Druck mm Hg.	E_g Volt	J_a 1.10^{-4} Amp.
$1{,}2.10^{-7}$	210	0	$6{,}5.10^{-6}$	210	0
1,2	190	15	6,5	190	15
1,2	180	21	6,5	180	21,5
1,2	170	30,6	6,5	170	30
1,2	160	31,5	6,5	150	36
1,2	140	33	6,5	140	39
1,2	130	36	6,5	130	36
1,2	120	39	6,5	120	32,5
1,2	110	0	6,5	110	0
6	210	0	$7{,}3.10^{-5}$	210	0
6	190	15,5	7,3	190	15
6	180	21,5	7,3	180	21
6	170	31	7,3	170	31,5
6	160	31,5	7,3	160	32,5
6	150	37	7,3	150	36
6	140	39	7,3	140	39
6	130	36	7,3	130	36,5
6	120	32,5	7,3	120	31
6	110	0	7,3	110	0

sind in gleicher Weise wie in Fig. 1 und 2 (s. S. 51) angelegt. Die Messungen mit dieser Schaltung und die Untersuchungen ihrer Eigenschaften werden zurzeit weitergeführt.

Die in vorliegender Arbeit gewonnenen Resultate wurden mit der früheren Schaltung erhalten. Die neue Schaltung eignet sich nicht für Arbeiten an der Pumpe, weil eine der Röhren verschiebbar sein muß. Wie in der früheren Arbeit waren über den „Anodendrähten" der an der Pumpe sitzenden Röhren die zwei Drähte eines Lecherschen Systems ausgespannt.

Die Reihenfolge der Beobachtungen war folgende: es wurde ein bestimmter Druck in den Röhren hergestellt und mit der als Ionisationsmanometer dienenden Röhre bestimmt. Dann wurde bei konstanter

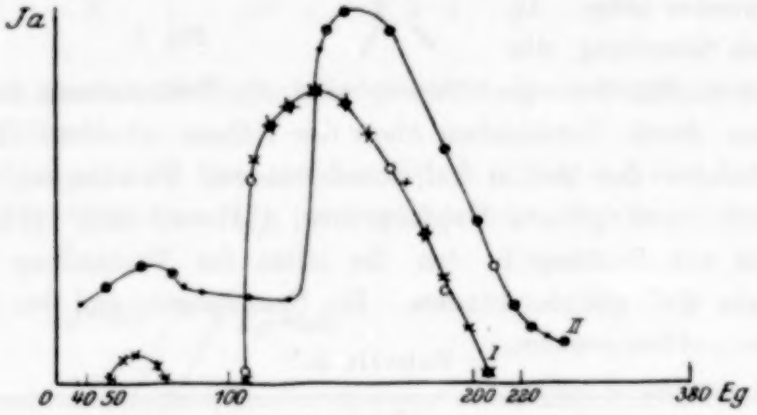


Fig. 6.

Anodenspannung und konstantem Heizstrom der die Schwingungen erzeugenden Röhren die Kurve, welche die Abhängigkeit des Anodenstromes von der Gitterspannung im Bereiche E_g von 0 bis zu 380 Volt darstellt, ermittelt. Diese Messungen wurden bei verändertem E_a und J_h wiederholt. Die für verschiedene Anodenspannungen und Heizströme erhaltenen Kurven sind in Fig. 6 dargestellt. Dann wurde der Druck verändert und die ganze Beobachtungsreihe wiederholt. Bei jeder Messung wurde der Druck mittels der dritten Röhre kontrolliert. Solche Versuchsreihen wurden bei Drucken von 1.10^{-4} bis 5.10^{-8} herab ausgeführt. Die Versuchsresultate sind in Tabelle 3 dargestellt. Wie aus ihr ersichtlich, fallen die $J_a E_g$-Kurven im ganzen erwähnten Druckbereiche fast genau zusammen. So beziehen sich in den Kurven I und II (Fig. 6) die durch ○ bezeichneten Punkte auf einen Druck von 5.10^{-8} mm Hg und die × und · bezeichneten Punkte auf 5.10^{-5} mm Hg.

Eine andere Beobachtungsreihe wurde folgendermaßen ausgeführt. Es wurde in der Röhre ein bestimmter Druck hergestellt und die Abhängigkeit der Wellenlänge (im Lecherschen System gemessen) von der Anoden- und Gitterspannung, vom Heizstrome und von der Länge der „Anoden-" und „Gitterdrähte" untersucht. Dann wurde der Druck verändert und die ganze Beobachtungsreihe wiederholt. Wie diese Messungen zeigten, bleibt die Abhängigkeit der Wellenlänge von den Betriebsbedingungen bei verschiedenen Drucken unverändert. Es ändert sich also die Wellenlänge bei konstanten Betriebsbedingungen der Röhren in der angewandten Schaltung im Interval $1 . 10^{-4}$ mm bis $5 . 10^{-8}$ abwärts nicht.

Die Dämpfung der Schwingungen, die im Lecherschen System erhalten wurden, war so gering, daß es sehr schwierig war, bei den Messungen, die schnell aufeinanderfolgen mußten, die ganze Resonanz-

Tabelle 4.

Druck mm Hg	E_g Volt	λ cm	J_a Amp.	$G_{Sek.}$
3.10^{-8}	140	54,5	$4{,}02.10^{-3}$	92
4.10^{-8}	140	54,5	3,95	92
8.10^{-8}	140	54,5	4,03	93,5
1.10^{-7}	140	54,5	4,16	95,5
3.10^{-7}	140	54,5	4,00	92
1.10^{-6}	140	54,5	3,90	93
3.10^{-6}	140	54,5	4,10	96
1.10^{-5}	140	54,5	3,95	93,5
5.10^{-5}	140	54,5	4,1	94
5.10^{-8}	125	60	$3{,}7 .10^{-3}$	81
8.10^{-8}	125	60	3,63	84,5
1.10^{-7}	125	60	3,76	84,5
$5{,}5.10^{-7}$	125	60	3,58	81,5
$3{,}5.10^{-6}$	125	60	3,63	85
1.10^{-5}	125	60	3,55	82

kurve zu erhalten und so die Intensität der Schwingungen zu verfolgen. Deshalb wurde folgende Beobachtungsreihe vorgenommen, um die Abhängigkeit der Intensität der Schwingungen vom Drucke zu untersuchen. Die Anoden- und die Gitterspannung, der Heizstrom und die Länge der Anoden- und Gitterdrähte wurden konstant gehalten. Die verschiebbare Brücke des Lecherschen Systems wurde an einer bestimmten Stelle, die einem Punkte der Resonanzkurve entsprach, festgehalten, und es wurde der Druck in der Röhre verändert und der Anodenstrom J_a sowie der Ausschlag des mit dem der verschiebbaren Brücke parallel ge-

schalteten Thermoelements G abgelesen. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind in der Tabelle 4 und in den Kurven der Fig. 7 wiedergegeben.

Die zwei untersten Kurven zeigen die Abhängigkeit des Anodenstromes, der ja für die Schwingungen charakteristisch ist, von dem Drucke bei $E_g = 140$ und $E_g = 125$ Volt. Die übrigen (oberen) Kurven zeigen die Abhängigkeit des Galvanometerausschlages G in einem festen Punkte der Resonanzkurve vom Druck. Wie aus Tabelle 4 und Fig. 7 ersichtlich, ändert sich die Schwingungsintensität in dem Druckbereiche von 3.10^{-8} bis 1.10^{-4} mm Hg nicht, da die Schwankungen der einzelnen Meßresultate 5 Proz. in diesem Gebiete nicht übersteigen. Die Messungen

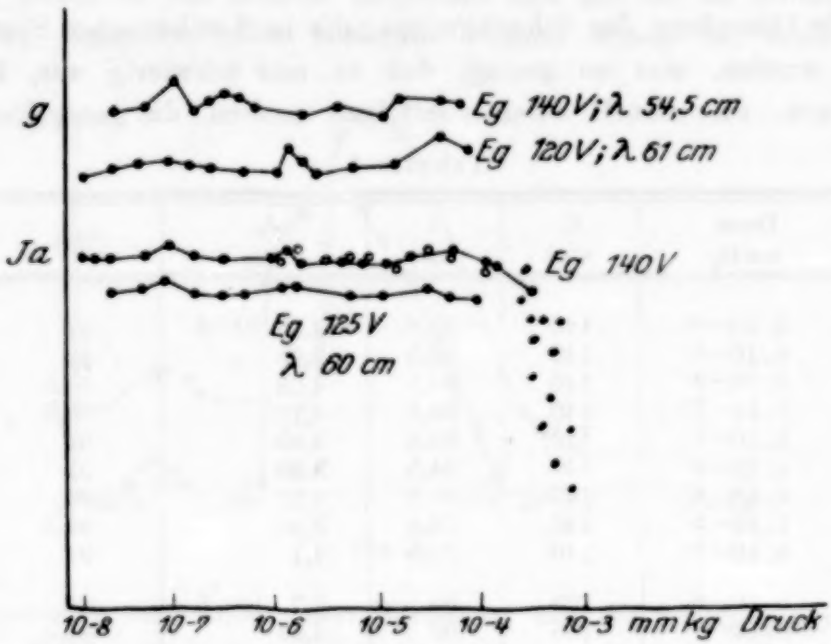


Fig. 7.

wurden nur bis zu einem Druck von 1.10^{-4} systematisch durchgeführt. Bei höheren Drucken leuchteten die Röhren schon bei einer Gitterspannung von 130 Volt auf, was auf das Eintreten starker Ionisation hinwies, bei welcher der Durchmesser der Glühfäden durch starkes Ionenbombardement verringert und wodurch auch die Messungen bei ihrer Wiederholung beeinflußt werden könnten. Die genaue Druckmessung wurde auch bei Drucken höher als 5.10^{-4} mm Hg erschwert, da der Zusammenhang zwischen Druck und Ionenstrom in der als Manometer dienenden Röhre aufhörte, ein linearer zu sein. Die einzelnen Punkte, die in höheren Druckbereichen aufgenommen wurden und in Fig. 7 eingezeichnet sind, zeigen aber, daß die Intensität der Schwingungen im Bereiche 3.10^{-4} mm Hg bis 1.10^{-3} mm Hg sinkt. Dies Resultat ergibt

die Mehrzahl der Beobachtungen des Anodenstromes sowie der Galvanometerablenkung.

Die ersten Messungen wurden mit Einschalten einer Kohlensäureschnee-Äthermischung zwecks Beseitigung der Hg-Dämpfe vorgenommen (Punkte ○ der Fig. 7). Wegen der langsamen und ungenügenden Kondensation der Hg-Dämpfe (bei der verhältnismäßig großen Entfernung von den Röhren zu dem Kühlgefäß) wurde die Kohlensäureschnee-Äthermischung durch flüssige Luft ersetzt. Während der langsamen Kondensation der Hg-Dämpfe durch die Kohlensäureschneeäthermischung wurden Beobachtungsreihen ausgeführt, welche zeigten, daß die Schwingungen beim Kühlen in einem bestimmten Zeitmomente einsetzten und beim Erwärmen des Kühlgefäßes in einem bestimmten Augenblicke verschwanden. Zahlenangaben können aber nicht gemacht werden, da der Druck der Hg-Dämpfe bei dieser Gelegenheit nicht genau gemessen werden konnte.

Zusammenfassend können wir sagen, daß in der benutzten Schaltung der Druck in einem Bereiche von 1.10^{-4} mm bis 3.10^{-8} mm Hg bei den angewendeten hohen Gitterspannungen (über 100 Volt) keinen Einfluß auf die Intensität und die Wellenlänge der Schwingungen ausübt, daß die Ursache der Schwingungen also den Elektronen und nicht den Restgasionen in diesem Falle zuzuschreiben ist. Im Druckbereiche 3.10^{-4} bis 1.10^{-3} mm Hg fällt jedoch die Schwingungsintensität beträchtlich, so daß bei 1.10^{-3} die Schwingungen zu verschwinden scheinen. In diesem Druckbereiche scheinen also die Ionen den ganzen Prozeß zu beeinflussen.

Diese Arbeit wurde in der vakuumtechnischen Abteilung des Staatlichen Elektrotechnischen Prüfungsinstituts auf Anregung und unter unmittelbarer Leitung von Herrn Prof. Dr. W. I. Romanoff ausgeführt. Dementsprechend erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. W. I. Romannoff meinen tiefen Dank auszusprechen.

Moskau, im März 1925.

Bemerkung über die Form der Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen.

[Zweite Mitteilung [1]).]

Von V. S. Vrkljan in Zagreb.

(Eingegangen am 20. Oktober 1925.)

Die systematische Diskussion, die in der ersten Mitteilung über die Form der sogenannten Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen gegeben war, wird hier erweitert auch für den Fall, daß einige Koordinaten zyklisch sind. Es zeigt sich dabei, daß die in der ersten Mitteilung ausgeführten Schlüsse auch in diesem Fall erhalten bleiben, aber nur für nichtzyklische Koordinaten.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung führte der Verfasser dieser Mitteilung eine Diskussion über die Form der Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen aus, aber nur für den Fall der Separation der Variablen und wenn keine Variable zyklisch ist. Es bleibt also noch übrig, denjenigen Fall zu betrachten, wo bei der Beschreibung der Bewegung auch zyklische Variablen vorkommen. Das zu erörtern, ist der Zweck dieser Abhandlung. Wir setzen also wie in I die Separation der Zeit und der Variablen voraus, den Fall nämlich, daß die Hamiltonsche Wirkungsfunktion

$$S = -Ht + \sum_{i=1}^{k} W_i(q_i, \alpha_i;\ \alpha_{k+1}, \ldots \alpha_n) + \sum_{r=k+1}^{n} \alpha_r q_r \qquad (1)$$

lautet. Hier bedeutet H die Energie des Systems (die sich allerdings mit der Zeit nicht ändert), t die Zeit, q_i $(i = 1, 2, \ldots k)$ nichtzyklische Koordinaten, q_r $(r = k+1, \ldots n)$ zyklische Koordinaten des Systems; α_i und α_r sind die Konstanten, nach welchen man die Wirkungsfunktion partiell differenzieren muß, damit man zu den Jacobischen Integralen der Bewegungen kommt.

Wir setzen weiter voraus, daß zwischen den zu den nichtzyklischen Koordinaten gehörigen Konstanten α_i $(i = 1, 2, \ldots k)$ und der Konstante H die Beziehung

$$H = \sum_{i=1}^{k} H_i(\alpha_i) \qquad (2)$$

---

[1]) Die erste Mitteilung ist in der ZS. f. Phys. **34**, 27—31, 1925, abgedruckt. Wir werden sie in dieser zweiten Mitteilung weiter kurz mit I bezeichnen.

besteht [$H_i(\alpha_i)$ hat dieselbe Bedeutung, wie in I]; hier wird die Zahl der Konstanten α_i ($i = 1, 2, \ldots k$) wie in I gleich der Zahl der nichtzyklischen Koordinaten q_i angenommen [1]).

Jetzt gehen wir zu der Frage über, inwiefern die Schlüsse, die in I angeführt sind, auch im jetzigen Falle erhalten bleiben.

A. Wenn man (1) partiell nach α_i ($i = 1, 2, \ldots k$) und dann nach α_r ($r = k+1, \ldots n$) differenziert, so erhält man in Beziehung auf die Gleichung (2) als Jacobische Integrale der Bewegungen

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} W_i(q_i, \alpha_i; \alpha_{k+1}, \ldots \alpha_n) = \frac{d H_i}{d \alpha_i} t + \beta_i \quad (i = 1, 2, \ldots k), \tag{3}$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_r} \sum_{i=1}^{k} W_i(q_i, \alpha_i; \alpha_{k+1}, \ldots \alpha_n) + q_r = \beta_r \quad (r = k+1, \ldots n), \tag{4}$$

wo β_i und β_r willkürliche Konstanten bedeuten. Daraus ist zu erkennen, daß der in I unter A enthaltene Schluß auch jetzt erhalten bleibt, doch nur für nichtzyklische Koordinaten. D. h. das Jacobische Verfahren kann man im Falle der Separation der Zeit und der Variablen immer so führen, daß man als Lösungen einzelne nichtzyklische Koordinaten q_i ($i = 1, 2, \ldots k$) als Funktionen der Zeit erhält. Gewiß ist dies aber ungültig, wenn man die Hamiltonsche Wirkungsfunktion partiell nach den Impulsmomenten α_r der zyklischen Koordinaten differenziert. In diesem letzten Falle erhält man nach (4) die Beziehung zwischen den einzelnen zyklischen Koordinaten mit anderen nichtzyklischen Koordinaten.

B. Man kann sich leicht überzeugen, daß auch die in I unter B und C angeführten Schlüsse erhalten bleiben, solange die partiellen Differentiationen nur nach α_i ($i = 1, 2, \ldots k$) oder nach H ausgeführt sind.

Analog kann man zeigen, daß auch die Gleichung (22) in I

$$\frac{\partial W_i}{\partial \alpha_i} \cdot \frac{d H_j}{d \alpha_j} - \frac{\partial W_j}{\partial \alpha_j} \cdot \frac{d H_i}{d \alpha_i} = \gamma_{ij} \quad (i, j = 1, 2, \ldots k;\ i \neq j), \tag{5}$$

wo γ_{ij} willkürliche Konstanten bedeuten, für nichtzyklische Koordinaten erhalten bleibt. Von dieser Tatsache kann man sich leicht überzeugen, wenn man aus zwei für i und j aufgeschriebenen Gleichungen (3) t eliminiert,

---

[1]) D. h. statt n unabhängige Konstanten $H, \alpha_2 \ldots \alpha_k; \alpha_{k+1}, \ldots \alpha_n$ führt man in die Rechnung $n+1$ Konstanten $H, \alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_k; \alpha_{k+1}, \ldots \alpha_n$ ein, von denen $k+1$ Konstanten $H, \alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_k$ voneinander abhängig, nämlich an die Beziehung (2) gebunden sind.

oder aber, wenn man die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung, die jetzt

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H\left(q_1, \ldots q_k; \frac{\partial W_1}{\partial q_1}, \ldots \frac{\partial W_k}{\partial q_k}; \alpha_{k+1}, \ldots \alpha_n\right) = 0 \qquad (6)$$

lautet, nach α_i bzw. nach α_j $(i, j = 1, 2, \ldots k;\ i \neq j)$ differenziert. Im letzteren Falle erhält man die Gleichungen, welche nach der allgemeinen Form identisch mit den Gleichungen (25) und (26) ir I sind. Hieraus wäre jetzt durch ein zu I analoges Verfahren leicht zu zeigen, daß die Ableitung der Gleichung (5) nach der Zeit identisch erfüllt ist.

Zusammenfassung. Wir sind also zu dem Resultat gekommen, daß alle Schlüsse, welche in I für den Fall nichtzyklischer Koordinaten gelten, selbst dann gültig bleiben, wenn in der Rechnung auch zyklische Koordinaten vorkommen, jedoch nur, insofern diese Schlüsse sich auf nichtzyklische Koordinaten beziehen.

Zagreb, Oktober 1925.

Über die Streuungsabsorption von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff und Helium.

Von **Richard Conrad** in Freiburg i. Br.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1925.)

Es wird gezeigt, daß die Absorption der Kanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff und Helium unterhalb eines Druckes von 0,05 mm Hg und für Geschwindigkeiten von der Größenordnung $2 \cdot 10^8$ cm/sec überwiegend durch Streuung verursacht wird. Auf Grund der elementaren Streuungsformeln wird ein Näherungsverfahren angegeben zur Berücksichtigung des endlichen Öffnungswinkels des Kanalstrahlbündels. Es wird experimentell festgestellt, daß der Streuungsexponent für H-Kanalstrahlen in H_2 und He direkt proportional dem Druck und umgekehrt proportional der 4. Potenz der Strahlgeschwindigkeit unterhalb eines Druckes von $20 \cdot 10^{-3}$ mm Hg zunimmt.

§ 1. Einleitung. Absorption bei Kanal- und α-Strahlen. Positive Kanalstrahlen müssen sich beim Durchgang durch Gase prinzipiell ähnlich verhalten wie α-Strahlen, da beide Strahlungen aus rasch bewegten Massenteilchen mit positiver Ladung bestehen. Eine Theorie, die das Verhalten der α-Strahlen beim Durchgang durch Gase erklärt, muß sich auch auf Kanalstrahlen anwenden lassen und muß die Abweichungen in deren Verhalten von dem der α-Strahlen auf Grund der Verschiedenheit der Ladung, Masse und Geschwindigkeit erklären. Solche Abweichungen sind vor allem in den Erscheinungen der Absorption festgestellt worden.

Absorption ist — entsprechend der von P. Lenard[1]) für Kathodenstrahlen gegebenen Definition — die Schwächung der Strahlenenergie auf ihrer geraden[2]) Bahn von der Strahlquelle an gerechnet. Da die gemessene Gesamtenergie des Strahls gleich ist der Summe der Energien der einzelnen Strahlteilchen ($= \Sigma \frac{1}{2} m v^2$), so wird die Schwächung der Gesamtenergie, von einer Massenänderung abgesehen, verursacht durch Änderung von Größe und Richtung der Geschwindigkeit der einzelnen Massenteilchen. Hierbei kommen folgende drei Fälle in Frage:

1. Völlige Bremsung eines Teilchens. (An Kathodenstrahlen von P. Lenard festgestellt.)

2. Änderung der Größe der Geschwindigkeit. Die Richtungsänderung ist dabei so klein, daß das Teilchen noch im Gesamtstrahl ver-

---

[1]) P. Lenard, Wied. Ann. **56**, 256, 1895.

[2]) Der Begriff „gerade" darf hier nicht mathematisch aufgefaßt werden, es muß vielmehr ein Zylinder oder Kegel von bestimmtem Querschnitt bzw. Öffnungswinkel gegeben werden, innerhalb dessen der Strahl bleiben soll.

bleibt. [Von W. H. Bragg[1]) an α-Strahlen und von E. Leithäuser[2]) an Kathodenstrahlen entdeckt.]

3. Änderung der Richtung der Geschwindigkeit, so daß das Teilchen aus dem Gesamtstrahl ausscheidet: „Streuung". [Bei α-Strahlen von E. Rutherford[3]) und H. Geiger[4]), bei Kanalstrahlen von J. Koenigsberger[5]), J. Kutschewski[5]) und K. Glimme[6]) gemessen.]

Der erste Fall der völligen Bremsung tritt nur bei direkter Inzidenz eines Strahlteilchens auf einen ruhenden Kern ein. Die Wahrscheinlichkeit für dies Ereignis ist jedoch so verschwindend gering, daß wir von dem Fall der völligen Bremsung ganz absehen können.

Für den zweiten Fall der Absorption durch Geschwindigkeitsverlust hat N. Bohr[7]) eine Theorie aufgestellt für α-Strahlen, die an gebundenen Elektronen vorbeigehen. Er nimmt an, daß die Schwingungszahl n der gebundenen Elektronen in den Gasmolekülen, an welche die Strahlen Energie abgeben, klein sei gegenüber der „Schwingungszahl" $\frac{v}{\Delta}$ der Strahlteilchen, für die er $\frac{v^3 \cdot M_1 \cdot M_2}{E_1 \cdot E_2 (M_1 + M_2)}$ ansetzt. Dieser Fall, daß nämlich n klein ist gegenüber $\frac{v}{\Delta}$, steht in der Mitte zwischen den beiden extremen Fällen des Vorbeigangs an freien Elektronen [C. G. Darwin[8])], wobei der maximale, und am Atomkern oder fest an diesen gebundenen Elektronen, wobei der minimale Geschwindigkeitsverlust eintritt. Bei Kanalstrahlen ist v jedoch zu klein, als daß $\frac{v}{\Delta}$ groß gegenüber n würde. Daher liegt der wahre Wert bei Kanalstrahlen zwischen dem erwähnten minimalen Verlust und dem Wert, den die Theorie von Bohr ergibt. Dieser Wert beträgt z. B. auf einem Wege von 16 cm in Wasserstoff vom Druck $s = 5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg für H-Kanalstrahlen: $\Delta v = 6{,}5 \cdot 10^5$ oder 0,26 Proz. für $v = 2{,}5 \cdot 10^8$ cm/sec.

---

[1]) W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc. London **85**, 349, 1911.
[2]) G. E. Leithäuser, Berl. Sitzungsber. 1902, S. 267.
[3]) E. Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669, 1911.
[4]) H. Geiger, Nature **86**, 201, 1911.
[5]) J. Koenigsberger und J. Kutschewski, Ann. d. Phys. **37**, 171, 1912.
[6]) J. Koenigsberger und K. Glimme, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. 1916, Abh. 13.
[7]) N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913.
[8]) C. G. Darwin, Phil. Mag. **23**, 901, 1912.

Der minimale Verlust durch Zusammenstoß mit dem Atomkern oder fest an diesen gebundenen Elektronen läßt sich nach der von E. Rutherford[1]) gegebenen Formel berechnen:

$$\frac{v}{v_0} = \frac{\cos\psi}{q+1} + \frac{1}{q+1}\sqrt{q^2 - \sin^2\psi},$$

wobei $q = \frac{M_1}{M_2} = \frac{\text{Masse des Strahlteilchens}}{\text{Masse des gestoßenen Atoms}}$.

Für H-Kanalstrahlen in Wasserstoff wird demnach

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = 1 - \cos\psi.$$

Da jedoch bei dem Geschwindigkeitsverlust auf gerader Bahn in dem oben definierten Sinne die Winkel sehr klein bleiben müssen, so ist $\cos\psi$ kaum von 1 verschieden, der Geschwindigkeitsverlust bleibt auch bei einer großen Zahl von Zusammenstößen minimal. Zusammenstöße mit freien Elektronen kommen für einen Geschwindigkeitsverlust nicht in Betracht, da die Zahl der freien Elektronen nach Untersuchungen von J. Koenigsberger[2]) gegenüber der Zahl der Moleküle verschwindend klein ist. Eine weitere Geschwindigkeitsverminderung wird durch die Ionisationsarbeit bedingt. Es läßt sich jedoch zeigen, daß eine Energieabgabe von der Größe, wie sie bei der Ionisation auftritt, gegenüber der kinetischen Energie des Teilchens völlig verschwindet und jedenfalls kleiner als 0,5 Proz. ist.

Der dritte Fall der Absorption durch Streuung ist bei Kanalstrahlen die überwiegende Ursache der Absorption. Dieser Fall ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Da der Streuungskoeffizient, wie in § 3 gezeigt wird, der 4. Potenz der Geschwindigkeit umgekehrt proportional ist, muß die Streuung bei den Kanalstrahlen, deren Geschwindigkeit im Mittel nur den 10. Teil der α-Strahlgeschwindigkeit beträgt, viel stärker ins Gewicht fallen, als bei den α-Strahlen. Dies wird durch experimentelle Ergebnisse bestätigt.

Nach E. Rutherford und P. Nuttall[3]) ist bei α-Strahlen der Energieverlust $\frac{dE}{E}$, der durch Geschwindigkeitsverminderung verursacht

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669, 1911.

[2]) J. Koenigsberger, ZS. f. Phys. **4**, 284, 1921.

[3]) E. Rutherford und P. Nuttall, Phil. Mag. **26**, 702, 1913. Solange der Druck kleiner ist als 9 cm Hg, gilt nach den Versuchen dieser Autoren für den gesamten Energieverlust Proportionalität mit dem Druck. Da $\frac{dv}{v}$ bei α-Strahlen

wurde, für den Druck $s = 0{,}92$ cm Hg auf einem Wege von 16 cm (umgerechnet von 14,5 cm) gleich 0,020, wobei $v = 2{,}06 \cdot 10^9$ cm/sec. Der gleichzeitige Streuungsverlust für ein Bündel von 0,4 mm Radius [1]) auf 16 cm Weglänge beträgt 0,17. Für den Wasserstoffatomstrahl in Sauerstoff ist beim Druck $s = 5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg die experimentell ermittelte Geschwindigkeitsverminderung [2]) $\frac{dv}{v} < 0{,}005$, also $\frac{dE}{E} < 0{,}010$ (v entspricht 38000 Volt, ist also $= 2{,}26 \cdot 10^8$ cm/sec). Dagegen beträgt der Gesamtenergieverlust der Strahlung, hauptsächlich verursacht durch Streuung, im geraden Bündel vom gleichen Durchmesser und auf derselben Wegstrecke wie bei E. Rutherford und P. Nuttall etwa 0,47 [berechnet nach Messungen von K. Glimme [3])]. Es verhält sich also der mittlere Energieverlust durch Streuung zu dem durch Geschwindigkeitsabnahme bei H-Kanalstrahlen unter den obigen Bedingungen mindestens wie 47 : 1. Bei den α-Strahlen des Radium dagegen ist dieses Verhältnis unter den gleichen Bedingungen nur 8,5 : 1.

In der vorliegenden Arbeit wird die Streuung von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff und Helium untersucht.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung ist in der Fig. 1 dargestellt. Die im Entladungsraum E erzeugten Kanalstrahlen wurden, nachdem sie den Raum T mit den ablenkenden Feldern passiert hatten, im Beobachtungsraum B untersucht. Die Aluminiumkathode K_1 wurde getragen von einer Glasplatte, die auf ein starkwandiges Messingrohr Me aufgekittet war. Vor der Kathode befand sich eine Aluminiumscheibe Al mit einer Öffnung von 1 cm Durchmesser. Sie verhinderte das Auftreffen der elektrischen Entladung auf die Ramsaykitte der Glasplatte. In die zentrale Durchbohrung der Kathode war die Stahlkapillare C von 0,42 mm Radius und 4 cm Länge luftdicht eingekittet, so daß zwischen Entladungs- und Beobachtungsraum bei Verwendung einer rotierenden Gaedeschen Quecksilberluftpumpe ein genügender Druckunterschied (bis zu 0,034 mm Hg) dauernd aufrechterhalten werden konnte. Die ganze Entladungsröhre konnte in der Ebene der Kathode gegen die Öffnung der Kapillare verschoben werden, so daß es möglich war, kleine Ver-

---

mit s proportional ist, so gilt dies auch für den Streuungsverlust. Hieraus folgt aber die Konstanz des Verhältnisses $\frac{dE}{E} : \frac{dv}{v}$ bei verschiedenen Drucken.

[1]) Die Umrechnung vom rechteckigen auf den kreisförmigen Querschnitt wurde nach Chr. v. Kühne, Diss. Freiburg i. Br. 1915, ausgeführt.

[2]) Nach den Angaben von J. Koenigsberger und J. Kutschewski, l. c.

[3]) J. Koenigsberger und K. Glimme, l. c.

lagerungen des Kanalstrahls durch entgegengesetzte Verschiebung der Entladungsröhre auszugleichen. In dem Messingrohr *Me* lagen elektrisches und magnetisches Feld. Sie sind in der Fig. 1 um 90° gedreht zu denken, so daß die Kraftlinien beider Felder auf der Zeichnungsebene senkrecht stehen. Das magnetische Feld war nach der Seite des Entladungsraums durch zwei Eisenplatten (nicht eingezeichnet) abgeschirmt. Durch den drehbaren Schirm *S* konnten die Kanalstrahlen ganz abgeblendet werden. Die aus der Kapillare *C* austretenden Kanalstrahlen passierten das elektrische und magnetische Feld und fielen auf den den Beobachtungsraum abschließenden Schirm S_1, der mit Willemit bestreut war. Die Durchbohrung B_1 von 0,115 cm Radius gestattete, ein elektrisch und magnetisch

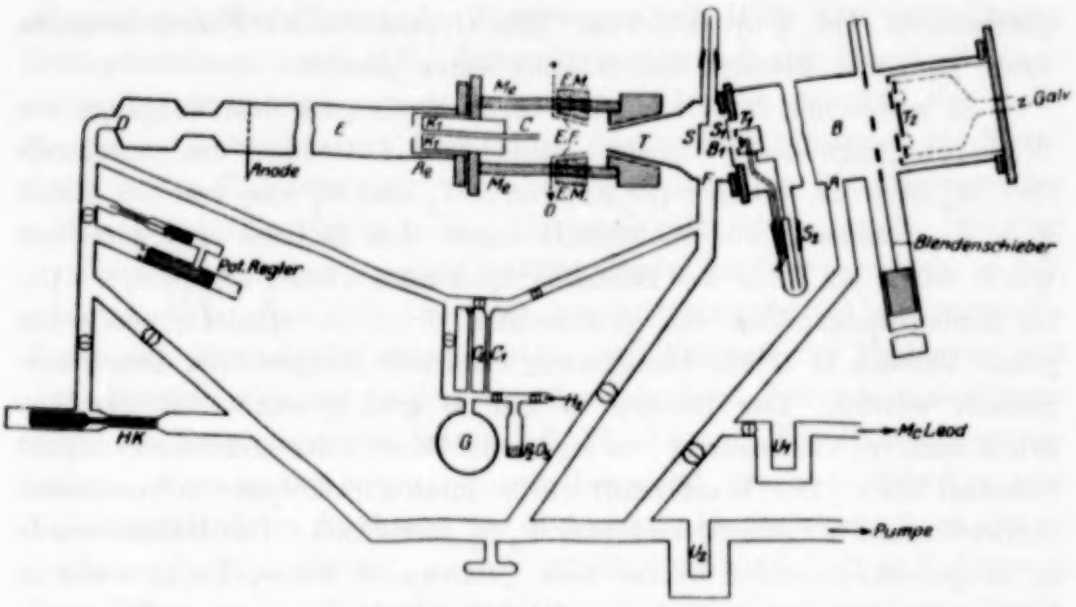


Fig. 1.

ausgesondertes Bündel genügend homogener Strahlen in den Beobachtungsraum eintreten zu lassen. Der Raum *B* war gegen den Raum *T* verschiebbar und unter etwa 15° geneigt. Beobachtungsraum und ablenkende Felder wurden so einjustiert, daß das in die Öffnung B_1 eintretende Bündel axial im Beobachtungsraum verlief; es wurde stets der Kopf der H-Atomparabel ausgeblendet, der den schnellen, positiv geladenen H-Atomen entspricht. Dicht hinter der Blende B_1 (in 0,5 cm Abstand) befand sich das vordere Thermoelement T_1 in einem Kupfergehäuse. Seine freie Fläche hatte einen etwas größeren Radius (0,15 cm) als die Blende B_1. Das Thermoelement konnte mittels eines Schliffes S_2 aus dem Strahlenweg herausgedreht werden. Am Ende des Beobachtungs-

raumes (in 17 cm Abstand von B_1) war das zweite Thermoelement T_2 [1]) so justiert, daß die Achse des Strahlkegels genau auf die Mitte seiner Auffangefläche fiel, die einen Radius von 0,8 cm hatte. In 1 cm Abstand vor der Öffnung des Thermoelements befanden sich verschiedene Blenden, in Gestalt von kreisförmigen Ausschnitten eines versilberten [2]) Messingbleches. Dieses war auf eine Messingstange aufgeschraubt, die in seitliche Ansätze des Beobachtungsraumes hineinragte und an ihren Enden zwei genau in die Ansätze passende Eisenklötze *Fe* (nur der eine gezeichnet) trug. Mit Hilfe eines Handmagneten konnten diese Eisenklötze verschoben und damit jeweils die gewünschte Blende vor die Öffnung des Thermoelements gebracht werden. Blende 1 hatte den Radius 0,645 cm; Blende 2: 0,31 cm und Blende 3 hatte genau den Radius des Bündelquerschnitts (vgl. § 5): 0,266 cm. Die Gehäuse beider Thermoelemente, sowie sämtliche Blenden und Schirme waren geerdet.

Es wurde mit der Durchströmungsmethode nach dem Vorgange von W. Wien gearbeitet. Aus dem Gasbehälter *G* strömte das betreffende Gas, H_2 oder He, durch zwei Kapillaren C_1 und C_2 aus, trat bei *D* und *F* in die Räume *E* und *T*, strömte durch den Beobachtungsraum und wurde bei *A* am Ende des Beobachtungsraumes wieder abgepumpt. Um im Beobachtungsraume den gewünschten Druck zu erhalten, mußte vor jedem Versuch in *G* ein bestimmter, empirisch festgestellter Druck hergestellt werden. Der Behälter *G* war so groß gewählt, daß der Gasdruck auch bei Verwendung von H_2 für die Dauer einer Meßreihe genügend konstant blieb. Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure hergestellt und über P_2O_5 getrocknet. Das Helium wurde in entgegenkommender Weise vom „Bureau of Mines, Departement of Interior, Washington U. S. A." in Bomben zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Mit einem Mc Leod-Manometer konnte der Druck in *B* und *E* unabhängig voneinander gemessen werden. Wasserdampf wurde durch P_2O_5 beseitigt, der Druck der Fett- und Hg-Dämpfe durch Kühlung mit flüssiger Luft oder CO_2 in Äther niedrig gehalten. Es ergab sich bei den Versuchen kein Unterschied in der Wirkung der beiden Kühlungsarten (vgl. Tab. 1 bis 4 des § 7 b). Viel wesentlicher für die Reinheit der Gasfüllung im Beobachtungsraum war, daß die Apparatur mindestens 3 bis 4 Tage evakuiert gestanden hatte, und daß durch kräftige Durchströmung mit dem zu verwendenden Gase vor jedem Versuche die

[1]) Seine genaue Beschreibung folgt unten.

[2]) Das Blech war auf der Rückseite versilbert, um Ausstrahlung nach dem Thermoelement zu verhindern.

Fettdämpfe weggespült waren. Bei sehr niederen Drucken ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) konnte nur gearbeitet werden, wenn die Apparatur 3 bis 4 Wochen lang dauernd gut evakuiert gewesen war.

Als Entladungsröhren wurden zylindrische Röhren aus gewöhnlichem Geräteglas von 27 cm Länge (Anode—Kathode) und 3,5 cm Radius verwandt. Eine neue Entladungsröhre wurde erst unter dauerndem Abpumpen und bei guter Kühlung mit einem kräftigen Klingelfuss-Induktorium gehärtet, bis die Anode (aus Aluminium) nur noch so viel Gas abgab, daß bei Verwendung einer Wehrsen-Influenzmaschine die Hg-Pumpe das Entladungspotential gerade auf einer gewünschten Höhe konstant halten konnte. Die Röhre wurde dann im Verlaufe der Versuche immer härter. Das Potential wurde während eines Versuches konstant gehalten durch entsprechende Regulierung des Pumpweges mit Hilfe der verstellbaren Hohlzylinderkapillare [1]) *HK*. Zeitweise wurde auch der von A. Rüttenauer [2]) angegebene automatische Potentialregler benutzt, der beim Steigen des Potentials mit Hilfe eines starken Elektromagnets ein Eisenstück in den Pumpweg zog und es beim Fallen des Potentials wieder entfernte (vgl. die Fig. 6). Der Elektromagnet störte jedoch, wenn er gerade im Verlauf einer Messung betätigt wurde, das Galvanometer, so daß, wenn möglich, ohne Potentialregler gearbeitet wurde. Als Stromquelle stand eine Mercedes-Influenzmaschine von Wehrsen zur Verfügung mit einer feststehenden und zwei rotierenden Scheiben. Die maximale Stromstärke im Entladungsraum betrug $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Amp. Die Hauptschwierigkeit der Messung lag in der geringen Intensität der noch überdies zum Teil ausgeblendeten Strahlung des H-Atoms. Da keine stärkere Stromquelle zur Verfügung stand, war ein möglichst hoher Gehalt an H-Atomen, deren Streuung ja untersucht werden sollte, im Kanalstrahl erwünscht. Nach den Erfahrungen, die im hiesigen Institut gemacht worden sind (von J. Koenigsberger, J. Kutschewski, A. Rüttenauer und mir selbst), hängt der Prozentgehalt an H-Atomen im Kanalstrahlbündel vor allem vom Zustand der Glaswandung im Entladungsrohr ab. Dies steht in Übereinstimmung mit der Hypothese von P. Knipping [3]) über „Pseudohochvakuum", der das Zustandekommen der Entladung der Anwesenheit von „Protonen", das sind positive Wasserstoffatome, zuschreibt, als deren Quelle er auch die Glaswand der Entladungsröhre findet. Der

[1]) Über die Theorie der Hohlzylinderkapillare vgl. A. Gallus, Diss. Freiburg i. Br. 1914, S. 12.

[2]) A. Rüttenauer, ZS. f. techn. Phys. **2**, 71, 1921.

[3]) P. Knipping, Naturwissensch. **11**, 756, 1923.

H-Atomgehalt ist am größten bei einer ganz neu hergestellten Röhre und nimmt nahezu exponentiell mit der Dauer der Benutzung ab. So war der maximale Ausschlag im Galvanometer bei einer neuen Röhre z. B. 6,75 cm; nach etwa 14 tägiger Benutzung war unter genau den gleichen Bedingungen der Ausschlag nur 0,65 cm und nach einer weiteren Woche noch rund 0,43 cm. Dabei entspricht das erhaltene Maximum natürlich dem Zustand der Röhre nach vorausgegangener Härtung mit dem Induktorium. Es ist auf keine Weise gelungen, eine verbrauchte Röhre wieder zu regenerieren, d. h. den Gehalt an H-Atomen künstlich wieder zu erhöhen. Ein Reinigen der Röhre mit Wasser, Flußsäure oder Natronlauge hatte in keinem Falle Erfolg. Ebensowenig das Einsetzen einer neuen Anode. Genaue quantitative Angaben sind nicht möglich, da eine jede Röhre, wenn sie neu angesetzt war, erst wieder gehärtet werden mußte, was die Zahlenangaben immer etwas verschleierte. Der Größenordnung nach wurde niemals die Wirkung einer neuen Röhre annähernd erreicht. Bestenfalls war die H-Strahlintensität auf das Doppelte gestiegen [1]), fiel aber viel rascher auf den alten Wert zurück, als bei einer neuen Röhre. Um brauchbare Intensitäten zu erhalten, wurde daher jedesmal eine neue Glasröhre angesetzt, sobald der H-Atomgehalt unter ein bestimmtes Maß gesunken war. Anode und Kathode blieben dieselben.

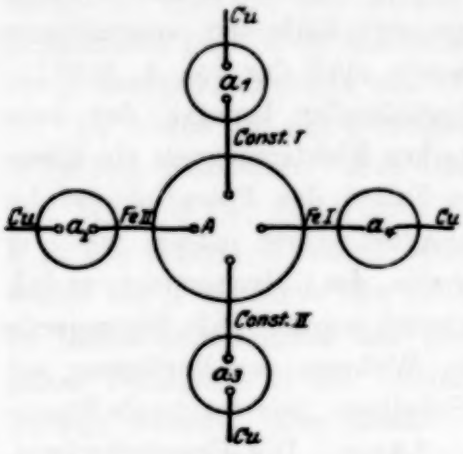


Fig. 2.

Zur Strommessung wurde ein Paschen-Galvanometer verwandt, dessen Normalempfindlichkeit durch Aufkleben von vier weiteren Magneten auf den Spiegel auf das Dreifache gesteigert werden konnte. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Paschen, seinerzeit in Tübingen, für seine freundliche Hilfe bei einer Reparatur des Galvanometers meinen Dank auszusprechen.

Das Thermoelement T_3 war folgendermaßen konstruiert: Auf ein kreisrundes Silberblech (A in der Fig. 2) von 0,9 cm Radius waren je zwei Eisen- und Konstantandrähte aufgelötet, die zu vier kleineren Silberblechen a_1, a_2, a_3, a_4 von 0,5 cm Radius führten. Diese waren kreisförmig in 1 cm Abstand um das mittlere Silberblech angeordnet, damit

[1]) Dies konnte schon durch einfaches Stehenlassen unter Atmosphärendruck erreicht werden.

sämtliche Lötstellen den gleichen Bedingungen bezüglich Gasdruck, Ausstrahlung, Wärmeleitung ausgesetzt waren. Das Ganze war in ein Gehäuse aus Messing eingebaut, welches an der Vorderseite die entsprechenden Öffnungen für die Silberbleche hatte. Von den kleineren Blechen führten Zuleitungen aus Kupfer zum Galvanometer. Als Auffangefläche für die Kanalstrahlen diente die mittlere große Fläche. Es war nun zunächst festzustellen, ob die Lötstellen des mittleren Bleches sich verschieden verhielten, sobald sie nicht alle gleichmäßig bestrahlt wurden. Ob z. B. die Lötstellen am Rande der Fläche geringeren Strom lieferten, wenn nur die Mitte der Fläche bestrahlt wurde. Als Strahlquelle wurde, da es bei dieser Untersuchung nur auf Relativwerte ankam, eine Osramlampe von 50 HK verwandt, die in 1 m Entfernung vom Thermoelement stand. Der Beobachtungsraum war zu diesem Zweck gesondert aufgestellt, vorn mit einer Glasplatte verschlossen und ausgepumpt. Die vier kleineren Silberbleche wurden abgeblendet. Da auf dem Blendenschieber außer den drei angeführten Blenden noch eine kleinere Lochblende (von 0,095 cm Radius) und außerdem vier Kernblenden angebracht waren, welche die Mitte der Thermosäulenfläche abzublenden gestatteten, so konnten die vier Lötstellen der mittleren Fläche paarweise bestrahlt und jedesmal die Stromstärken in den vier möglichen Drahtkombinationen verglichen werden. Es ergab sich kein Unterschied der verschiedenen Drahtkombinationen. So waren z. B. die gemessenen Ausschläge bei Verwendung der kleinsten Lochblende (4) für die verschiedenen Kombinationen in einem Falle: (1 — 2): 6,4; (1 — 4): 6,9; (2 — 3): 6,8; (3 — 4): 6,7. Bei Blende 2 entsprechend: 27,4; 26,7; 28,3; 27,1; die vier Lötstellen waren also gleichwertig. Für die Folge wurden daher stets Konstantan I und II einerseits und Fe I und II andererseits untereinander kurzgeschlossen.

Sodann mußte festgestellt werden, ob das Verhältnis der Ausschläge bei verschiedenen Blenden eine Druckabhängigkeit zeigte. Die Versuche ergaben eine Konstanz dieser Verhältnisse bei allen verwendeten Drucken. So waren die gemessenen Werte für das Verhältnis (1):(2) bei verschiedenen Drucken z. B.:

s	(1):(2)
0,0011	3,68
0,0024	3,70
0,0058	3,66
0,0086	3,63
0,185	3,66

Da das Auffangeblech aus Silber war, und auch die Blenden auf der Rückseite versilbert waren, so muß infolge der mehrfachen Reflexion der Wert bei einer kleineren Blende größer ausfallen, als der Größe der freigelassenen Fläche entspricht. So erklärt es sich, daß der gefundene Wert um 15 Proz. kleiner ist als das Verhältnis der Flächen der beiden Blenden. Bei Korpuskularstrahlung bleibt dieser Fehler jedoch unter 1 Proz., da durch die Versilberung die Ausstrahlung erheblich herabgesetzt ist [1]).

Das vordere Thermoelement T_2 bestand ebenfalls aus Eisen und Konstantan, und zwar hatte es nur eine Lötstelle auf einem Silberblech von 0,16 cm Radius. Es war in einem Kupfergehäuse eingeschlossen, das vor der Fläche des Silberblechs eine Öffnung von 0,15 cm Radius hatte. Das vordere Thermoelement wurde mit Hilfe der Kanalstrahlen selbst geeicht, wie weiter unten gezeigt wird.

Der Gang der Versuche war folgender. Es wurde nur des Nachts von $11^1/_2$ Uhr ab gemessen, da am Tage das Paschen-Galvanometer durch die Straßenbahnen gestört war. Nachdem am Tage die Apparatur ein bis zwei Stunden lang kräftig mit H_2 durchspült worden war (bei etwa 1 mm Druck), wurde sie auch nachts vor Beginn der Messung nochmals etwa $^1/_2$ Stunde lang bei dem gleichen hohen Druck durchgespült. Dann wurde der gewünschte Druck im Beobachtungsraum hergestellt, unter dauerndem Durchströmen konstant gehalten und die Entladung in Gang gesetzt. Sobald sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte, was unter Umständen eine halbe Stunde dauerte, konnte mit den Messungen begonnen werden. Elektrisches und magnetisches Feld wurden so eingestellt, daß der auf dem Schirm S_1 sichtbare Kopf der H-Atomparabel gerade in die Blendenöffnung fiel. Die Ausschläge wurden gemessen, indem durch Drehen des Schirmes S jedesmal der Weg für die Kanalstrahlen freigegeben wurde. Es wurde mit Hilfe eines Metronoms zeitlich beobachtet und ein Wandern des Nullpunktes eliminiert. Die einzelnen Beobachtungen wurden stets mehrfach ausgeführt und nachher gemittelt (vgl. das Beispiel am Schluß dieses Paragraphen). Es wurden nun die Ausschläge bei Benutzung verschiedener Blenden und beim vorderen Thermoelement festgestellt, und zwar wurde in der Regel mit Blende 1 (der größten) begonnen, dann folgte Blende 2, dann 3 und schließlich das vordere Thermoelement T_1. Zwischen den einzelnen Blenden wurde immer wieder mit Blende 1 beobachtet, um eine

[1]) Vgl. A. Rüttenauer, Thermoelement für Materienstrahlung, ZS. f. Phys. 5, 341, 1921.

Kontrolle für die Konstanz des Strahls zu haben. Es wurden nur die Messungen verwertet, bei denen mit Blende 1 stets der gleiche Ausschlag wiedererhalten wurde. In der Hauptsache wurde bei vier verschiedenen Potentialen und bei Drucken von 0,0015 bis 0,017 mm Hg gearbeitet. Das Potential wurde mit Hilfe einer parallel geschalteten Funkenstrecke gemessen. Als Beispiel diene folgende Messung: Potential 8 mm, $s = 0{,}012$ mm Hg; Ausschläge: Bl. 1: 0,27; 0,26; T_1: 0,41; 0,38; 0,40; Bl. 1: 0,28; Bl. 3: 0,17; 0,20; 0,19; Bl. 1: 0,26; 0,29. Die Mittelwerte sind demnach: Bl. 1: 0,272; T_1: 0,397; Bl. 3: 0,187.

§ 3. Elementare Theorie der Ablenkung eines Strahlteilchens. Für Elektronen hat E. Warburg[1]) 1904 bei Annahme eines beliebigen Kraftgesetzes die Abstoßung eines Strahlteilchens durch einen Atomkern berechnet und für eine Schicht summiert. Die so gewonnenen Formeln sind jedoch für unseren Zweck nicht verwendbar, weil die Variablen explizite ausgedrückt werden müssen. E. Rutherford[2]) hat 1911 das Problem der einmaligen Streuung eines Strahlteiles an einem im Molekülverband eines festen Körpers starr gebundenen Kern um einen beliebig großen Winkel gelöst, und hat die Zahl der in einer dünnen Schicht gestreuten α-Teilchen und aus Versuchen von H. Geiger[3]) die Kernladung berechnet. C. G. Darwin[4]) hat 1912 die mittlere Streuung durch Kern und freie Elektronen in dünner Schicht entwickelt und seine Theorie später[5]) unter Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes erweitert. Die Erweiterung der Rutherfordschen und der ursprünglichen Darwinschen Theorie für die Streuung durch Gasmoleküle in beliebig dicker Schicht hat 1915 Chr. v. Kühne[6]) gegeben nebst einer Formel für die Streuungsabsorption, deren Logarithmus der dritten Potenz der Schichtdicke direkt und der vierten Potenz der Strahlgeschwindigkeit umgekehrt proportional ist. Diese Formeln wurden 1916 von J. Koenigsberger[7]) zur Analyse der Atomstruktur erweitert mit Hilfe von Messungen von K. Glimme. Eine zusammenfassende Darstellung und kritische Würdigung aller Arbeiten, die sich mit dem Durchgang korpuskularer Strahlung durch Materie befassen, findet sich in dem Referat

---

[1]) E. Warburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 9, 1904.
[2]) E. Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669, 1911.
[3]) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. London **83**, 491, 1910, und **86**, 235, 1911.
[4]) C. G. Darwin, Phil. Mag. **23**, 901, 1912.
[5]) C. G. Darwin, Phil. Mag. **25**, 901, 1913, und **27**, 499, 1914.
[6]) Chr. v. Kühne, Diss. Freiburg i. Br. 1915.
[7]) J. Koenigsberger und K. Glimme, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. 1916, Abh. 13.

von R. Seeliger: „Durchgang korpuskularer Strahlen durch Materie und die Konstitution der Atome“ [1]). In der vorliegenden Arbeit muß, um die experimentellen Ergebnisse zu deuten, die Streuung für den Fall einer Kapillare, einer Blende und einer kreisförmigen Auffangefläche der Thermosäule berechnet werden (vgl. Versuchsanordnung § 2).

Es seien zunächst die grundlegenden Formeln und Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen gegeben, wie sie nach den angeführten neueren Arbeiten vorliegen. Dabei werden die folgenden Bezeichnungen und Symbole verwandt: Der Index „1“ gelte für das bewegte Strahlteilchen, „2“ für das ursprünglich ruhende Gasmolekül. E Ladung des Teiles, A Atom- bzw. Molekulargewicht, M Masse des Teiles in Gramm, M_0 Masse eines Wasserstoffatoms in Gramm, p Normale vom Zentrum des ursprünglich ruhenden auf die verlängerte unabgelenkte Bahn des Strahlteilchens, φ relativer Ablenkungswinkel, d. h. der Winkel, den Anfangs- und Endgeschwindigkeit des bewegten Teilchens miteinander bilden, bezogen auf das mit dem anfänglich ruhenden Molekül fest verbundene Koordinatensystem; v Anfangsgeschwindigkeit des Strahlteilchens; ferner bedeute:

$$\lambda = \frac{E_1 \cdot E_2 (M_1 + M_2)}{M_1 \cdot M_2}.$$

Wir führen ein kartesisches Koordinatensystem ein, das mit der ruhenden Apparatur fest verbunden ist, und dessen Anfangspunkt in dem noch genauer [2]) zu definierenden Strahlenausgangspunkt liegt; seine positive x-Achse habe die Richtung der unabgelenkten Geschwindigkeit des Strahlteilchens. Um relative Ablenkung und relative Geschwindigkeit des Strahlteilchens gegenüber dem gestoßenen Gasmolekül auszudrücken, denken wir uns ein mit dem anfänglich ruhenden Molekül fest verbundenes Koordinatensystem, dessen Achsen dem zuerst eingeführten parallel sind, und das bei der Bewegung des Gasmoleküls dem ursprünglichen System stets parallel bleiben soll. Dann gilt für den relativen Ablenkungswinkel (vgl. z. B. Warburg, l. c., S. 19):

$$\operatorname{tg} \varphi/2 = \frac{\lambda}{v^2 \cdot p}; \quad \sin \varphi/2 = \frac{\frac{\lambda}{v^2 \cdot p}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\lambda}{v^2 \cdot p}\right)^2}}. \tag{1}$$

---

[1]) R. Seeliger, I. Teil, Jahrb. f. Rad. **16**, 19, 1920; W. Bothe, II. Teil, ebenda **20**, 46, 1923.

[2]) Vgl. unten § 5.

Die relativen Endgeschwindigkeiten werden erhalten als Differenzen der absoluten. Ferner gilt der Satz von der Erhaltung des Schwerpunktes. Schließlich erhalten wir für die Tangente des absoluten Ablenkungswinkels

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{2 \cdot A_2 \cdot \frac{\lambda}{v^2} \cdot p}{(A_1 + A_2)p^2 + (A_1 - A_2)\left(\frac{\lambda}{v^2}\right)^2}, \tag{2}$$

wobei $M_1 = M_0 \cdot A_1$ und $M_2 = M_0 \cdot A_2$. Das Lot p vom anfänglich ruhenden Molekül auf die Bahnrichtung des Strahlteilchens, der sogenannte Stoßparameter [1]), wird:

$$p = \frac{E_1 \cdot E_2}{A_1 \cdot M_0} \cdot \frac{1}{v^2 \operatorname{tg}\psi}\left[1 \pm \sqrt{1 + \frac{A_2^2 - A_1^2}{A_2^2}\operatorname{tg}^2\psi}\right]. \tag{3}$$

§ 4. Zahl der abgelenkten Teile. Damit ein Strahlteilchen um einen Winkel $\geqq \psi$ abgelenkt werde, ist nach dem Vorigen notwendig, daß die geradlinige Verlängerung seiner Anfangsbahn im Abstande zwischen 0 und p an einem ablenkenden Zentrum vorbeigehe, wobei p die durch Gleichung (3) dargestellte Funktion von ψ ist. Jedes ablenkende Zentrum hat daher den dieser Ablenkung entsprechenden wirksamen Querschnitt $\pi \cdot p^2$. Sind N_2 ablenkende Zentren (z. B. Atomkerne) in 1 ccm vorhanden, so beträgt der gesamte wirksame Querschnitt auf einem Wege von 1 cm $\pi N_2 \cdot p^2$, wobei angenommen ist, daß die einzelnen Querschnitte sich nicht überdecken. Absorbiert ist ein Teilchen nach der Definition in § 1, sobald der Ablenkungswinkel ψ so groß ist, daß das Strahlteilchen aus dem Gesamtstrahl ausscheidet, dessen Öffnung [2]) durch die Größe der Auffangevorrichtung (Thermoelement) bestimmt ist. Es sei zunächst angenommen, daß die Zahl der anfänglich ruhenden Gasmoleküle so klein ist, daß mehrfache Zusammenstöße, die zusammen eine Absorption bewirken könnten, für ein Strahlteilchen wenig wahrscheinlich sind, daß also ein Strahlteilchen auf seinem Wege nur einmal abgelenkt wird. In Wahrheit erleidet natürlich ein Teilchen auf seinem verhältnismäßig langen Wege (27,5 cm) im Gas mannigfache mehr oder weniger große Ablenkungen. Der Energieverlust bei kleinen Ablenkungen, wobei das Teilchen im Gesamtstrahl verbleibt, ist, wie in der Einleitung gezeigt

[1]) C. G. Darwin (Phil. Mag. **27**, 499, 1914) erwähnt noch die „apsidal distance“ $d = p \cdot \operatorname{tg}(\pi/4 - \varphi/4)$, verwendet aber bei den folgenden Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen nur den Stoßparameter p, wie dies auch im folgenden geschehen ist.

[2]) Die genaue Darstellung folgt in diesem Paragraphen weiter unten und in § 5.

wurde, verschwindend klein. Wir betrachten zunächst nur solche Ablenkungen, die das Teilchen aus dem Gesamtstrahl ausscheiden; sobald es einmal ausgeschieden ist, interessiert uns sein Schicksal nicht weiter. Der Fall, daß ein Teilchen erst durch mehrfache kleine Ablenkungen, die sich superponieren, ausgeschieden wird, kann erst später behandelt werden. Bedeutet Q_0 die Anzahl der Strahlteilchen, die während eines bestimmten Zeitintervalls in die streuende Schicht eintreten, und Q_1 die Zahl der nach einem Wege von 1 cm noch vorhandenen Teilchen, so ist die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen, gestreut zu werden, $= \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0}$, oder gleich dem Verhältnis des gesamten wirksamen Querschnittes aller in 1 ccm vorhandenen Ablenkungszentren zur Fläche von 1 cm². Daher ist mit Benutzung der Gleichung (3):

$$z = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{\pi \cdot p^2 \cdot N_2}{1^2} = \frac{c}{4} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \psi} \left[1 \pm \sqrt{1 + A' \operatorname{tg}^2 \psi}\right]^2, \qquad (4)$$

wobei

$$c = \frac{\pi \cdot E_1^2 \cdot N_2 \cdot E_2^2 \cdot 4}{(A_1 \cdot M_0 v^2)^2} \qquad (4a)$$

und $A' = \frac{A_2^2 - A_1^2}{A_2^2}$ gesetzt ist. Entwickelt man diesen Ausdruck für z nach Potenzen von A', einmal für das positive Zeichen vor dem Wurzelausdruck, das andere Mal für das negative Zeichen, so erhält man:

$$z_+ = \frac{c}{4}\left[\frac{4}{\operatorname{tg}^2 \psi} + 2A' - \frac{\operatorname{tg}^2 \psi}{4} \cdot A'^2 + \cdots\right]. \qquad (5)$$

$$z_- = \frac{c}{4}\left[\qquad\qquad + \frac{\operatorname{tg}^2 \psi}{4} \cdot A'^2 + \cdots\right]. \qquad (5b)$$

Für den Fall der H-Kanalstrahlen in H_2 oder He wird A' höchstens $= \frac{15}{16}$ und nie negativ. Eine erste Näherung ist dann:

$$z = c \cdot \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \psi}. \qquad (6)$$

Bleibt $\psi < 6^0$ oder $\operatorname{tg} \psi < 0{,}01$, so wird der Fehler dieser Näherung $< 0{,}5$ Proz. Eine zweite Näherung, die für $\psi < 31^0$ und $\operatorname{tg} \psi < 0{,}60$ auf 0,7 Proz. genau ist, lautet:

$$z = c\left[\frac{1}{\operatorname{tg}^2 \psi} + \frac{1}{2} A'\right]. \qquad (7)$$

Der Wert von z aus (5b) beginnt erst beim dritten Glied der Reihe, daher genügt für die Näherungen (6) und (7): $z_- = 0$.

Während es sich nun bei α-Strahlen in der Regel darum handelt, die Streuung beim Durchgang durch eine im Verhältnis zum Gesamtweg

dünne Schicht fester Materie zu berechnen, und man den Grenzstreuungswinkel[1]) ψ durch die ganze Schicht hindurch als konstant betrachten darf (vgl. z. B. Darwin, l. c.), muß für Streuung von Kanalstrahlen in Gasen auf einer längeren, bis nahe an die Thermosäule reichenden Wegstrecke $\operatorname{tg}\psi$ variabel genommen werden.

Die streuende Schicht reiche von $x = 0$ bis $x = d$. Der Radius der Auffangevorrichtung sei R und ihr Abstand vom Strahlenausgangspunkt b. Dann ist die Tangente des Grenzstreuungswinkels ψ für jeden Punkt der Bahn gegeben durch $\operatorname{tg}\psi = \frac{R}{b-x}$, sobald man ein lineares, d. h. unendlich schmales Bündel voraussetzt, das ursprünglich auf die Mitte der Auffangefläche gerichtet ist. Die Zahl der zwischen x und $x + dx$ um einen Winkel $> \psi$ abgelenkten Teile sei $-dQ$ und die Zahl der an der Stelle x vorhandenen Teile Q. Dann gilt $-dQ = Qz(x).dx$, wo der Streuungskoeffizient $z(x)$ obige Funktion (4) von $\operatorname{tg}\psi$ und somit eine $f(x)$ ist. Setzt man für z den Wert aus (6), so wird

$$-dQ = Q.c\left(\frac{b-x}{R}\right)^2 dx. \tag{8a}$$

Bezeichnen Q_0 und Q_d die Anzahl der Teilchen an den Stellen $x = 0$ und $x = d$, so ergibt die Integration zwischen den Grenzen $x = 0$ und $x = d$:

$$Q_d = Q_0 . e^{-\frac{cd}{3R^2}[d^2 + 3b^2 - 3bd]} \tag{8}$$

oder in zweiter Näherung:

$$Q_d = Q_0 . e^{-cd\left[\frac{d^2 + 3b^2 - 3bd}{3R^2} + \frac{A'}{2}\right]}. \tag{9}$$

Reicht die streuende Schicht bis zur Thermosäule, ist also $d = b$, so vereinfacht sich (8) zu

$$Q_b = Q_0 . e^{-\frac{cb^3}{3R^2}}. \tag{10}$$

Die Formeln (8), (9), (10) gelten nur für ein lineares Bündel, dessen Strahlrichtung auf der kreisförmigen Auffangevorrichtung im Mittelpunkt senkrecht steht.

§ 5. Gestalt des Kanalstrahlbündels und Ort der Strahlenquelle. Durch den Einfallswinkel der Strahlen in die Kapillare und die endliche Weite derselben erhält das Strahlbündel nicht eine lineare (vgl. § 4), sondern kegelförmige Gestalt.

---

[1]) D. h. den Winkel ψ, um den ein Teilchen mindestens abgelenkt werden muß, um aus dem Gesamtstrahl auszuscheiden.

Es soll zunächst der Radius des Kegelquerschnittes in bestimmtem Abstand vom Kapillarenende ermittelt werden. Die Randstrahlen des Kegels sind gegeben (vgl. Fig. 3) durch die Diagonalen des Kapillarenlängsschnittes. Dabei ist angenommen, daß die Einfallswinkel der einzelnen Strahlteilchen von 0 bis mindestens β variieren, was erst bei sehr hohen Potentialen nicht mehr genau der Fall ist. Ist l die Länge der

Fig. 3.

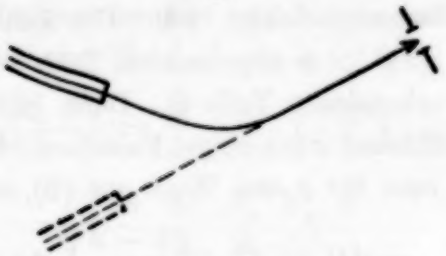


Fig. 4 a.

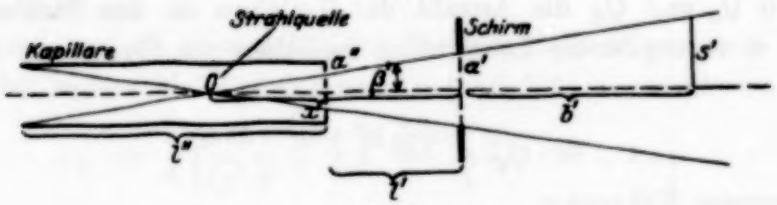


Fig. 4 b.

Kapillare und a ihr Radius, so ist der halbe Öffnungswinkel β des Strahlenkegels gegeben durch: $\operatorname{tg}\beta = \frac{2a}{l}$. Der Radius des Kegelquerschnitts im Abstande b vom Kapillarenende wird:

$$s = \left(b + \frac{l}{2}\right) \cdot \frac{2a}{l}. \tag{11}$$

Die Gestalt des homogenen Bündels, das durch den Schirm am Beginn des Beobachtungsraumes ausgeblendet wird, kann auf folgende Weise ermittelt werden. Man denke sich vom Schirm aus in der Richtung der abgelenkten Teilchen den Strahl zurückverlängert und in entsprechendem Abstande das Bild der Kapillare gezeichnet (in der Fig. 4a gestrichelt). Nun läßt sich die obige Betrachtung noch einmal anwenden. Der Kegel, der durch die Weite der Kapillare bestimmt ist, hat in der vorliegenden Versuchsanordnung an der Stelle des Schirmes einen Quer-

schnitt, der größer ist als die Öffnung des Schirmes: $\left(l' + \frac{l''}{2}\right) \cdot \frac{2a}{l''} > a'$ (die Bezeichnungen sind aus der Fig. 4b ersichtlich). Die Öffnung des Schirmes blendet also einen Kegel aus mit einem etwas kleineren Öffnungswinkel: $\operatorname{tg}\beta' = \frac{a' + a''}{l' + l''}$. Der Radius eines Kegelquerschnittes im Abstande b' vom Schirm: $s' = \frac{a' + a''}{l' + l''}(b' + x)$, wo x der Abstand der Kegelspitze vom Schirm ist. $x = \frac{b' \cdot a'}{s' - a'}$ und somit:

$$s' = a' + \frac{a' + a''}{l' + l''} \cdot b'. \tag{12}$$

Die Kegelspitze O stellt zugleich den Punkt dar, von dem aus für alle Strahlen dieses Kegels die Streuung zu rechnen ist. Dies stimmt mit Beobachtungen von A. Gallus[1]) überein, der als Ort der Strahlquelle einen Punkt findet, der etwas vom Kapillarenende nach der Mitte der Kapillare verschoben erscheint. O ist auch der Anfangspunkt des in § 3 eingeführten absoluten Koordinatensystems.

§ 6. Streuung eines Bündels mit endlichem Öffnungswinkel. In unserer Versuchsanordnung ist die Voraussetzung eines linearen, d. h. unendlich dünnen, parallelen Strahlbündels nicht erfüllt. Die in § 5 abgeleitete Streuungsformel (10) gibt nur die Grundlage für die folgende Berechnung der Streuung eines Bündels mit endlichem Öffnungswinkel.

Man betrachtet den auf die Auffangevorrichtung (in unserer Versuchsanordnung Thermosäule) fallenden Querschnitt des Kegels, der entstünde, falls überhaupt keine Streuung stattfände (vgl. § 5), und nimmt homogene Intensitätsverteilung innerhalb desselben an, mit anderen Worten: die auf ein beliebiges Flächenstück fallende Intensität wird bei Abwesenheit von Streuung der Fläche proportional gesetzt. Die kreisförmige Fläche der Thermosäule wird in 8 Ringe von gleicher Breite zerlegt. Falls der Bündelquerschnitt ebenso groß ist wie die Auffangefläche und die Intensität auf der gesamten Fläche $= 1$ gesetzt wird, so fällt auf den Ring mit den Radien 0 bis $^1/_8 R$: $A_1 = 0{,}016$; $^1/_8 R$ bis $^2/_8 R$: $A_2 = 0{,}047$; $^2/_8 R$ bis $^3/_8 R$: $A_3 = 0{,}078$; usw.: $A_4 = 0{,}109$; $A_5 = 0{,}140$; $A_6 = 0{,}172$; $A_7 = 0{,}203$; $A_8 = 0{,}234$.

Um jetzt die Formel für Streuung eines linearen Bündels zugrunde legen zu können, denkt man sich die ganze, auf das Thermoelement

[1]) A. Gallus, Diss. Freiburg i. Br. 1914, S. 21 und 24.

fallende Strahlung in lauter lineare Bündel zerlegt, auf deren jedes sich die Formel (10) anwenden läßt[1]). Man betrachtet nun ein lineares Bündel, dessen ursprüngliche Bewegung auf die Mittellinie[2]) eines der 8 Ringe gerichtet ist, und berechnet den Bruchteil a_{ik} der von ihm gestreuten Strahlen, der noch auf die Thermosäule fällt. (Der Index i beziehe sich auf den betreffenden Ring, k auf das spezielle Bündel.) Durch Multiplikation des so erhaltenen Ausdruckes mit obigem Faktor A_i ($i = 1 \ldots 8$) für die Flächenintensität des betreffenden Ringes erhält man den Anteil aller ursprünglich auf diesen Ring gerichteten Strahlen an der ganzen auf die Thermosäule fallenden Streustrahlung.

Zur Ermittlung der genannten Bruchteile a_{ik} verfahren wir folgendermaßen. Jedes lineare Bündel geht auf seinem Wege durchs Gas über in einen Streuungskegel, dessen Achse mit der Richtung des ursprünglichen

Fig. 5.

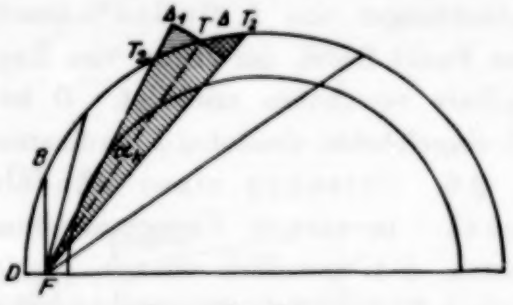


Fig. 6.

linearen Strahles zusammenfällt. Der Querschnitt dieses Streuungskegels an der Stelle der Thermosäule ist ein Kreis, der zu der Auffangefläche mehr oder weniger exzentrisch liegt, je nach der ursprünglichen Strahlrichtung. Da ermittelt werden soll, was noch auf die Thermosäule fällt, ist R in der Formel (10) nicht mehr konstant zu nehmen. Die strenge mathematische Durchführung des Problems führt auf ein kompliziertes Integral, dessen Wert nicht analytisch zu ermitteln ist. Wir schlagen daher ein graphisches Näherungsverfahren ein und zerlegen die Ober-

---

[1]) Die geringe Abweichung der Randstrahlen von der senkrechten Inzidenz, die die Formel verlangt, läßt sich vernachlässigen. Eigentlich müßte man eine schwach konkave Auffangefläche verwenden, doch liegt der bei Anwendung einer ebenen Fläche begangene Fehler weit unterhalb der Genauigkeit der ganzen Methode.

[2]) Wir dürfen für die folgenden Betrachtungen annehmen, daß die Wirkungen der nicht in die Mitte, sondern nach den beiden Rändern hin gerichteten Strahlen sich im Mittel so verhalten, als ob alle Strahlen in der Mitte des Ringes aufträfen. Deshalb wurde von vornherein eine größere Anzahl von schmalen Ringen gewählt.

fläche der Thermosäule in Sektoren, die von dem gedachten Auftreffpunkt des linearen Strahls ausgehen, wie es die Fig. 6 zeigt[1]). Ein beliebiger Sektor werde durch die Strecken FT_1 und FT_2 begrenzt. Setzen wir in die Streuungsformel (10) für R den Wert $FT = \frac{FT_1 + FT_2}{2}$, so gibt uns die e-Funktion die Zahl der Teile des linearen Strahles, die auf einen Kreis fallen, der mit FT als Radius um den Auftreffpunkt F geschlagen ist. In den Sektor FT_1T_2 und den entsprechenden Sektor der zweiten Kreishälfte fällt nur ein Bruchteil a_{ik}, der durch das Verhältnis der Sektorfläche zur Fläche eines Halbkreises mit FT als Radius gegeben ist. Dieses Verhältnis ist gleich $\frac{\alpha_{ik}}{\pi}$, wenn mit α_{ik} der Winkel T_1FT_2 bezeichnet wird[2]). Hierbei setzen wir den Streuungswert der beiden schraffierten Dreiecke Δ_1 und Δ_2 gleich, was wir bei der Kleinheit der Differenz $|\Delta_1 - \Delta_2|$ gegenüber der Sektorfläche tun dürfen. Es entspricht also jedem einzelnen Sektor ein bestimmtes R_k, das im Endresultat in Bruchteilen des gegebenen Thermosäulenradius ausgedrückt wird. Die Berechnung wurde zuerst für eine Auffangefläche vom Radius 1,6 mm durchgeführt und später auf $R = 1$ reduziert. So erklärt sich die verwendete Einteilung in 16 Sektoren beim äußersten Ring. Im folgenden sei der Einfachheit halber das spezielle Beispiel der Fläche vom Radius 1,6 mm beibehalten. Die Mitte des äußersten Ringes ist vom Rande der Fläche 0,1 mm entfernt. Die kürzere Begrenzung des ersten Sektors beim äußersten Ring 8 ist also 0,1 mm lang (FD in der Fig. 6), während die längere Begrenzung (FB) zu 0,2 mm gewählt wurde, was einen mittleren Streuungsradius von 0,15 mm ergibt. Der „Sektorwert“ a_{81}, also $\frac{\alpha_{81}}{\pi}$ ist gleich 0,333. Der zweite Sektor hat die Begrenzungen 0,2 mm und 0,4 mm, also einen Streuungsradius von 0,3 mm. Der dritte Sektor reicht von 0,4 mm bis 0,6 mm mit $R_3 = 0{,}5$ mm usf., der letzte Sektor dieses Ringes reicht von 3,0 mm bis 3,1 mm mit dem Radius 3,05 mm. Nach Formel (10) ist $Q = Q_0 \cdot e^{-\frac{c'}{R^2}}$, wo $c' = \frac{c \cdot b^3}{3}$ gesetzt ist. Da diese Formel für jeden Sektor angewandt wird, erhalten wir für den äußersten Ring 16 Ausdrücke, die wir

[1]) Aus Gründen der Symmetrie braucht die Rechnung nur für einen Halbkreis durchgeführt zu werden.

[2]) Die Winkel α_{ik} wurden graphisch ermittelt.

summieren und mit dem Faktor A_8 multiplizieren müssen, um den Anteil des ganzen Ringes an der auffallenden Strahlung zu erhalten:

$$J_8 = J_0 \cdot A_8 \cdot \left[a_{81} \cdot e^{-\frac{c'}{R_1^2}} + a_{82} \cdot e^{-\frac{c'}{R_2^2}} + \cdots a_{8\,16} \cdot e^{-\frac{c'}{R_{16}^2}} \right],$$

wenn wir die Intensität J der Anzahl Q der Teilchen proportional setzen. Für den Ring 7 verfahren wir ganz analog. Seine Mitte ist vom Rande der Thermosäulenfläche 0,3 mm entfernt. Daher reicht der erste Sektor von 0,3 mm bis 0,4 mm mit dem mittleren Streuungsradius 0,35 mm. Die weiteren Sektoren reichen von 0,4 bis 0,6 mm; 0,6 bis 0,8 mm; 0,8 bis 1,0 mm usf. mit den Streuungsradien 0,5 mm, 0,7 mm, 0,9 mm, ..., im ganzen 14 Sektoren. Der letzte Sektor reicht, entsprechend dem längsten Abstand der Ringmitte vom Flächenrand, von 2,8 mm bis 2,9 mm mit dem Radius 2,85 mm. Für den Ring 6 ergeben sich ganz entsprechend 12 Sektoren usw., bis für den innersten Ring 1 noch zwei Sektoren bleiben, die von 1,5 mm bis 1.6 mm und von 1,6 mm bis 1,7 mm reichen, mit den Streuungsradien 1,55 mm und 1,65 mm.

Wie man sieht, kehren für jeden Ring die gleichen mittleren Streuungsradien wieder, mit Ausnahme der Radien für den ersten und letzten Sektor jedes Ringes, deren mittlerer Streuungsradius um jedesmal 0,05 mm von dem entsprechenden Radius beim folgenden Ring abweicht. Alle Ausdrücke mit gleichem R_k können wir zusammenfassen und auch die Werte der letzten Sektoren mit einbeziehen, wenn wir nur in dem Ausdruck $e^{-\frac{c'}{R_k^2}}$ vor der Klammer für R_k einen geeigneten Mittelwert setzen. Als Erläuterung diene folgendes Beispiel: Der Streuungsradius 0,9 mm kommt bei den Ringen 8, 7, 6 und 5 vor. In Ring 4 hat dagegen der erste Sektor den mittleren Radius 0,95 mm. Wir bilden nun den Mittelwert:

$$\frac{1}{5}\left[\frac{4}{0{,}9^2} + \frac{1}{0{,}95^2}\right] = 1{,}212$$

und fassen dann zusammen:

$$e^{-c' \cdot 1{,}212}\,[A_8 \cdot a_{85} + A_7 \cdot a_{74} + A_6 \cdot a_{63} + A_5 \cdot a_{52} + A_4 \cdot a_{41}].$$

Da sich auf diese Weise 16 mittlere Streuungsradien ergeben, erhalten wir als schließliches Endresultat eine Summe von 16 Ausdrücken. Um die Rechnung für jede beliebige kreisförmige Fläche verwenden zu können, brauchen wir nur die bisher verwandten speziellen Radien in Bruchteilen des Flächenradius auszudrücken, also anstatt R_k den Bruch $\frac{R_k}{R}$ zu setzen. Im Exponenten der e-Funktion geht dann c'

über in $c_0 = \frac{c'}{R^2} = \frac{c \cdot b^3}{3 R^2}$, wo R der gegebene Radius der Thermosäule ist. Die 16 Ausdrücke für den Fall, daß das ungestreute Bündel die Thermosäule völlig bedeckt, lauten:

$0{,}0206\, e^{-c_0 \cdot 0{,}274}$	$0{,}034\ e^{-c_0 \cdot 0{,}311}$	$0{,}046\ e^{-c_0 \cdot 0{,}355}$	$0{,}0514\, e^{-c_0 \cdot 0{,}411}$
$0{,}0588\, e^{-c_0 \cdot 0{,}486}$	$0{,}624\ e^{-c_0 \cdot 0{,}585}$	$0{,}0675\, e^{-c_0 \cdot 0{,}718}$	$0{,}0706\, e^{-c_0 \cdot 0{,}894}$
$0{,}0738\, e^{-c_0 \cdot 1{,}13}$	$0{,}0753\, e^{-c_0 \cdot 1{,}503}$	$0{,}0764\, e^{-c_0 \cdot 2{,}09}$	$0{,}0781\, e^{-c_0 \cdot 3{,}10}$
$0{,}0701\, e^{-c_0 \cdot 5{,}06}$	$0{,}0772\, e^{-c_0 \cdot 9{,}69}$	$0{,}0892\, e^{-c_0 \cdot 24{,}6}$	$0{,}0785\, e^{-c_0 \cdot 113}$

Wird die Thermosäule nicht völlig von dem ungestreuten Bündel bedeckt, so verändern sich nur die Faktoren A_i. Für $^7/_8$ Bedeckung fällt z. B. der äußerste Ring weg: $A_8 = 0$. Die übrigen 7 A_i nehmen entsprechende Werte an[1]).

Es ist nun noch der Fall zu berechnen, daß das ungestreute Bündel größer ist als die Fläche der Thermosäule. In unserer Versuchsanordnung (vgl. § 2) liegt dieser Fall vor bei dem vorderen Thermoelement, das direkt hinter der Blende am Eingang des Beobachtungsraumes liegt. Der Radius des Bündelquerschnittes an der Stelle der Blende beträgt das 2,6 fache des Blendenradius[2]). Was bei Abwesenheit von Streuung außerhalb der Blendenöffnung fällt, wird wieder in 8 Ringe von gleicher Breite zerlegt mit den Flächenintensitäten $B_9 \ldots B_{16}$, die ganz analog den A_i berechnet werden. Die Intensität der ohne Streuung in die Blendenöffnung fallenden Strahlung wird $= 1$ gesetzt und ihre Streuung

---

[1]) Die Resultate lauten: $^7/_8$ Bedeckung: $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0{,}0295 \cdot e^{-0{,}316} + 0{,}0386 \cdot e^{-0{,}357} + 0{,}0554 \cdot e^{-0{,}416} + 0{,}0619 \cdot e^{-0{,}488} + 0{,}0681 \cdot e^{-0{,}588} + 0{,}0763 \cdot e^{-0{,}719} + 0{,}0819 \cdot e^{-0{,}895} + 0{,}0802 \cdot e^{-1{,}13} + 0{,}0882 \cdot e^{-1{,}50} + 0{,}0864 \cdot e^{-2{,}08} + 0{,}0888 \cdot e^{-3{,}08} + 0{,}0940 \cdot e^{-5{,}01} + 0{,}0724 \cdot e^{-9{,}39} + 0{,}0780 \cdot e^{-20{,}8}]$. $^6/_8$ Bedeckung: $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0{,}0324 \cdot e^{-0{,}364} + 0{,}0573 \cdot e^{-0{,}418} + 0{,}0701 \cdot e^{-0{,}489} + 0{,}0767 \cdot e^{-0{,}589} + 0{,}0919 \cdot e^{-0{,}720} + 0{,}0975 \cdot e^{-0{,}896} + 0{,}0971 \cdot e^{-1{,}13} + 0{,}1040 \cdot e^{-1{,}49} + 0{,}1034 \cdot e^{-2{,}07} + 0{,}1025 \cdot e^{-3{,}06} + 0{,}1022 \cdot e^{-4{,}90} + 0{,}0649 \cdot e^{-8{,}51}]$. $^5/_8$ Bedeckung: $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0{,}0483 \cdot e^{-0{,}427} + 0{,}0741 \cdot e^{-0{,}493} + 0{,}0886 \cdot e^{-0{,}591} + 0{,}1104 \cdot e^{-0{,}722} + 0{,}1185 \cdot e^{-0{,}898} + 0{,}1205 \cdot e^{-1{,}13} + 0{,}1252 \cdot e^{-1{,}49} + 0{,}1222 \cdot e^{-2{,}06} + 0{,}1112 \cdot e^{-3{,}00} + 0{,}0810 \cdot e^{-4{,}57}]$. $^4/_8$ Bedeckung: $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0{,}0652 \cdot e^{-0{,}503} + 0{,}1003 \cdot e^{-0{,}596} + 0{,}1377 \cdot e^{-0{,}727} + 0{,}1501 \cdot e^{-0{,}901} + 0{,}1533 \cdot e^{-1{,}12} + 0{,}1575 \cdot e^{-1{,}48} + 0{,}1375 \cdot e^{-2{,}03} + 0{,}0983 \cdot e^{-2{,}83}]$. $^3/_8$ Bedeckung: $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0{,}0895 \cdot e^{-0{,}611} + 0{,}1758 \cdot e^{-0{,}751} + 0{,}1979 \cdot e^{-0{,}906} + 0{,}2058 \cdot e^{-1{,}12} + 0{,}1985 \cdot e^{-1{,}46} + 0{,}1325 \cdot e^{-1{,}94}]$. $^2/_8$ Bedeckung: $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0{,}188 \cdot e^{-0{,}749} + 0{,}285 \cdot e^{-0{,}927} + 0{,}311 \cdot e^{-1{,}10} + 0{,}216 \cdot e^{-1{,}40}]$. $^1/_8$ Bedeckung: $J = J_0 \cdot e^{-c_0} \cdot [0{,}490 \cdot e^{-0{,}940} + 0{,}510 \cdot e^{-1{,}07}]$.

[2]) Da das Thermoelement eine größere Fläche hatte als die Blendenöffnung, so fiel alles, was die Blendenöffnung passierte, auch auf das Thermoelement.

nach den für $^8/_8$ Bedeckung gegebenen Formeln berechnet. Hierzu kommen nun Zusatzglieder, welche die von den äußeren Ringen in die Blendenöffnung hineingestreute Strahlung darstellen. Diese Zusatzglieder müssen so beschaffen sein, daß sie verschwinden, sobald keine Streuung stattfindet. Alles, was z. B. von Ring 10 in den Bereich zwischen R_λ und $R_{\lambda+1}$ gestreut ist, wird dargestellt durch:

$$B_{10} \cdot \left[e^{-c' \cdot \frac{1}{R_{\lambda+1}^2}} - e^{-c' \cdot \frac{1}{R_\lambda^2}} \right].$$

Dieser ringförmige Bereich bedeckt aber nur zu einem Bruchteil $b_{10\lambda}$ die Blendenöffnung, so daß das Zusatzglied die Form erhält:

$$b_{10\lambda} \cdot B_{10} \cdot \left[e^{-\frac{c'}{R_{\lambda+1}^2}} - e^{-\frac{c'}{R_\lambda^2}} \right]$$

(vgl. die Fig. 7). Die $b_{\mu\lambda}$ wurden wieder graphisch ermittelt. Zum Schluß faßt man alle Glieder mit gleichem Radius zusammen und erhält 18 Ausdrücke, von denen 9 negatives und 9 positives Vorzeichen haben. Für $c_0 = 0$ ist die Summe dieser 18 Zusatzglieder $= 0$ [1]). Die Ergebnisse der Rechnung sind allgemein anwendbar, sobald der Streuungsexponent einer Strahlung dem Quadrat des Radius umgekehrt proportional ist.

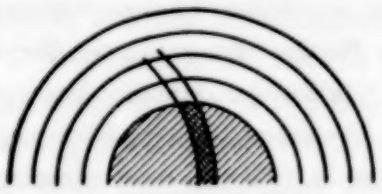


Fig. 7.

§ 7. Experimentelle Ergebnisse. a) Zur Auswertung der experimentellen Daten. Die Fig. 8 gibt die Beziehungen des vorderen Thermoelementes zur Blende 1 für verschiedene Drucke und Potentiale. Da die Streuungsabsorption proportional ist dem Druck des streuenden Gases und umgekehrt proportional der 4. Potenz der Strahlgeschwindigkeit [2]), somit dem Quadrat des Entladungspotentials, so wurde für die Eichung der Thermoelemente aufeinander das Verhältnis der mit den beiden Thermoelementen gemessenen Ausschläge als Funktion des Quotienten Druck/Potential^2 dargestellt [3]). So war es möglich, die Messungen

---

[1]) Die Zusatzglieder lauten: $e^{-c_0} \cdot [0{,}042 \cdot e^{-0{,}082} + 0{,}082 \cdot e^{-0{,}092} + 0{,}108 \cdot e^{-0{,}102} + 0{,}099 \cdot e^{-0{,}119} + 0{,}118 \cdot e^{-0{,}137} + 0{,}127 \cdot e^{-0{,}160} + 0{,}125 \cdot e^{-0{,}189} + 0{,}121 \cdot e^{-0{,}227} + 0{,}071 \cdot e^{-0{,}277} - 0{,}134 \cdot e^{-100} - 0{,}118 \cdot e^{-11{,}11} - 0{,}122 \cdot e^{-4{,}0} - 0{,}126 \cdot e^{-2{,}04} - 0{,}108 \cdot e^{-1{,}234} - 0{,}101 \cdot e^{-0{,}826} - 0{,}110 \cdot e^{-0{,}592} - 0{,}071 \cdot e^{-0{,}444} - 0{,}003 \cdot e^{-0{,}346}]$.

[2]) Vgl. Formel (4) des § 4.

[3]) Die Einheit für den Druck s ist $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg; die Einheit für das Potential V ist 1 mm Funkenstrecke. Gebraucht wurde die Kurve nur bis $s/V^2 = 22 \cdot 10^{-3}$, der Wert bei $s/V^2 = 35{,}5 \cdot 10^{-2}$ wurde nur noch zur Kontrolle des Verlaufs der Kurve gemessen.

bei verschiedenen Drucken sowohl, als auch bei verschiedenen Potentialen alle in einer Kurve zu vereinigen. Die Kurve zeigt den theoretisch zu erwartenden Verlauf. Bei niederen Drucken und hohen Potentialen ist das Verhältnis konstant, d. h. also erst von einem bestimmten Druck bzw. Potential an wird die Streuung so groß, daß nicht mehr die ganze, in den Beobachtungsraum eintretende Strahlenmenge in die Öffnung der Blende 1 (die den verhältnismäßig großen Radius von 0,645 cm hatte) gelangt. Der durch den geradlinigen Verlauf am Anfang der Kurve dargestellte konstante Wert des Verhältnisses T_1 : Bl. 1 betrug 1,39. Wenn also im folgenden die Ausschläge bei Blende 1 und 3 miteinander verglichen wurden, so wurde die durch Blende 3 gemessene Intensität

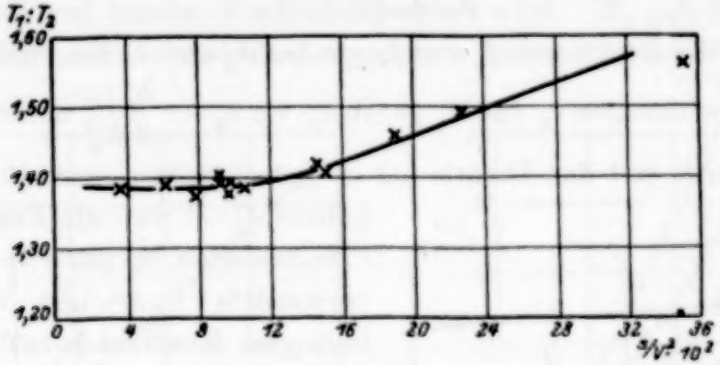


Fig. 8.

erst dadurch auf die ganze in den Beobachtungsraum eintretende Intensität bezogen, daß der mit Blende 1 erhaltene Wert auf einen „Normalwert" reduziert war, der sich zu dem jeweils mit T_1 gemessenen Wert wie 1 : 1,39 verhielt. An den im vorigen Paragraphen gegebenen Zahlenwerten sei dies erläutert. Die Mittelwerte waren: Bl. 1: 0,272; Bl. 3: 0,187; T_1: 0,397. Es ist also (Bl. 3) : (Bl. 1) = 0,69; (T_1) : (Bl. 1) = 1,46. Der Wert 0,69 wird nun durch Multiplikation mit dem Faktor 1,39/1,46 reduziert zu 0,655. Dieser letzte Wert stellt also das Verhältnis der Intensitäten auf Blende 3 und am Eingange des Beobachtungsraumes dar.

Auf Blende 3, die genau dem Querschnitt des ungestreuten Bündels entspricht [vgl. Formel (12) des § 5], fällt $J_3 = J_0 \cdot f_3(b_3, R_3, c)$, wo b_3 die Länge der streuenden Schicht ist, die für Blende 3 von der Kegelspitze 0 aus zu rechnen ist. R_3 ist der Radius der Blende 3 und c die in § 3 abgeleitete Konstante, welche alle speziellen Atomkonstanten enthält. f_3 bedeutet die durch die Sektorenzerlegung für volle Bedeckung (§ 6) gegebene Funktion. Auf das vordere Thermoelement T_1 fällt $J_v = J'_0 \cdot f_v \cdot (b_v, R_v, c)$, wo b_v wieder die Länge der streuenden Schicht und R_v den Radius der Blende B_1 am Eingange des Beobachtungsraumes

bedeutet. J_0 ist nun nicht gleich J'_0, denn für das vordere Thermoelement muß die Streuung des nur durch die Kapillare bedingten Kegels berechnet werden [vgl. Formel (11) des § 5], der an der Stelle der Blende B_1 einen um das 2,6 fache größeren Radius als die Blendenöffnung besitzt. Daher ist die Funktion f_v gegeben durch die Sektorenzerlegung für volle Bedeckung und durch die Zusatzglieder. c ist die gleiche Konstante wie oben für Blende 3. Dadurch, daß der durch die besprochene Eichung der Thermoelemente gegebene Wert 1,39 als Verhältnis der Empfindlichkeiten der beiden Thermoelemente bei gleich starker Bestrahlung angenommen wurde, ist J_0 gleich J'_0 gesetzt worden, und man erhält

$$J_3 : J_v = f_3 : f_v.$$

Durch die Funktionen f_3 und f_v werden J_3 und J_v als Funktionen der Streuungskoeffizienten c_0 und c'_0 gegeben, wo $c_0 = \frac{b_3^3 \cdot c}{3 R_3^2}$ und $c'_0 = \frac{b_v^3 \cdot c}{3 R_v^2}$. Zum Vergleich mit der Theorie ist es jedoch wünschenswert, das Verhältnis $J_3 : J_v$ nur als Funktion von c darzustellen, da nur c die durch die verwendete Gas- und Strahlenart bedingten Konstanten enthält. Dies wird erreicht durch die Kurve III der Fig. 9. Kurve I stellt den berechneten Wert von J_3/J_0 in seiner Abhängigkeit von c dar. Sie wurde erhalten, indem zuerst nach den durch die Sektorenzerlegung gegebenen Formeln für verschiedene Werte von c_0 die zugehörigen Werte von J_3/J_0 ausgerechnet und dann jedem Wert von J_3/J_0 der entsprechende Wert $c = \frac{c_0 \cdot R_3^2}{b_3^3}$ zugeordnet wurde[1]). Ganz analog stellt Kurve II J_v/J_0 als Funktion der gleichen Konstanten c dar. Kurve III ist dann so berechnet, daß einem jeden c der Wert von J_3/J_v zugeordnet wurde, der durch Division von J_3/J_0 durch J_v/J_0 beim gleichen c erhalten wurde. Es ergeben z. B. die Formeln für volle Bedeckung der Thermosäule bei einem $c_0 = 0{,}01$ für J/J_0 den Wert 0,914, das hierzugehörende $c = \frac{c_0 \cdot R_3^2}{b_3^3} = \frac{0{,}01 \cdot 0{,}266^2}{27{,}5^3} = 3{,}4 \cdot 10^{-8}$ für Blende 3. Dem Wert

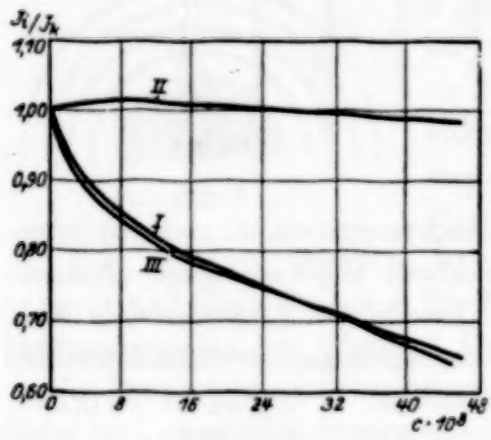


Fig. 9.

[1]) Der Faktor $^1/_3$ ist in die Konstante c aufgenommen worden.

$J_s/J_0 = 0{,}914$ wird also der Wert $c = 3{,}4 \cdot 10^{-8}$ zugeordnet. Die Zusatzglieder beim vorderen Thermoelement betragen bei einem $c_0 = 0{,}01 : 0{,}1001$. Es ist also $J_v/J_0 = 0{,}914 + 0{,}1001 = 1{,}014$. Diesem Wert entspricht ein $c = \frac{c_0 \cdot R_v^3}{b_v^3} = \frac{0{,}01 \cdot 0{,}115^2}{14{,}2^3} = 4{,}62 \cdot 10^{-8}$. Auf diese Weise wurden die Kurven I und II erhalten. Für $c = 4 \cdot 10^{-8}$ ist $J_s/J_0 = 0{,}904$; $J_v/J_0 = 1{,}011$. Daher wird $J_s/J_v = \frac{0{,}904}{1{,}011}$ $= 0{,}894$ für $c = 4 \cdot 10^{-8}$. Auf diese Weise wurden die Werte der Kurve III erhalten. Bemerkenswert ist, daß in Kurve II der Wert von J_v/J_0 nur wenig von 1 abweicht, daß also in das vordere Thermoelement T_1 fast ebensoviel hinein- wie hinausgestreut wird. T_1 gab daher unter den angewandten Versuchsbedingungen stets fast genau den Wert J_0 an.

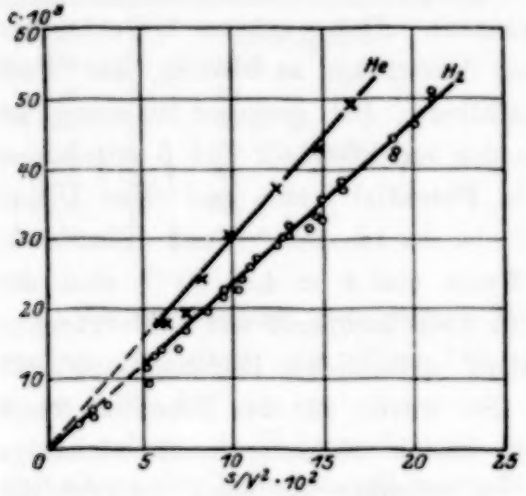


Fig. 10.

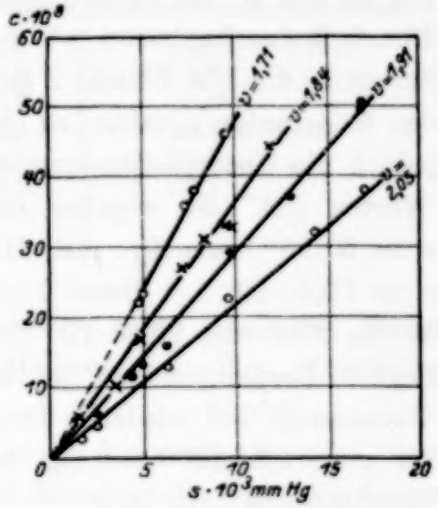


Fig. 11.

Die Kurve III gestattet, für jeden beobachteten Wert J_s/J_v das entsprechende c abzulesen. So entspricht in dem auf S. 96 besprochenen Zahlenbeispiel dem erhaltenen Wert $J_s/J_v = 0{,}655$ der Wert $c = 44 \cdot 10^{-8}$ nach Kurve III.

b) Die Versuchsergebnisse. In der Fig. 10 sind alle Messungen vereinigt, indem der Streuungskoeffizient c wieder als Funktion des Quotienten s/V^2 dargestellt ist. Diese Art der Darstellung war zunächst nur als Arbeitshypothese gewählt, da auch eine nichtlineare Abhängigkeit der Konstanten c vom Druck infolge mehrfacher Streuung denkbar erschien. Durch die Einordnung aller gemessenen Werte in eine Kurve erscheint mir diese Art der Darstellung gerechtfertigt. Vor der Korrektion der mit Blende 1 gemessenen Werte auf ihren Normalwert zeigte

die Kurve eine Abbiegung, die bei $s/V^2 = 10{,}5$ begann. Durch die Korrektion wurde die Kurve jedoch zu einer geraden Linie. Die Kurven der Fig. 11 zeigen die Abhängigkeit der Konstanten c vom Druck bei verschiedenen Geschwindigkeiten. Um einen etwaigen nicht geradlinigen Verlauf nicht zu verdecken, wurden nur solche Werte eingezeichnet, die tatsächlich bei dem betreffenden Potential gemessen waren, nicht etwa aus der Kurve der Fig. 10 übernommen, für das betreffende Potential umgerechnete Werte. Die Kurven zeigen alle einen geradlinigen Verlauf. Bei niederen Drucken wurde zum Teil auch mit Blende 2 (Radius 0,31 cm) beobachtet. Doch müßte man für die Berechnung der so gemessenen Werte die streuende Schicht in zwei Teile zerlegt denken, von der Strahlquelle bis zur Blende B_1 am Eingange des Beobachtungsraumes und von der Blende B_1 bis zur Blende 2. Denn die Wirkung der Blende B_1 ist derart, daß sie einen Teil der Strahlen, die noch von Blende 2 durchgelassen würden, wegnimmt. Daher müssen bei stärkerer Streuung die mit Blende 2 gemessenen Ausschläge zu niedrig, der Wert der Konstanten c daher zu groß ausfallen. Bei geringer Streuung ist jedoch die Übereinstimmung zwischen den mit Blende 2 und 3 erhaltenen Werten gut. So ergaben sich beim Potential 9 mm und dem Druck $s = 5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg mit Blende 2: $c = 14 \cdot 10^{-8}$; mit Blende 3: $c = 13{,}5 \cdot 10^{-8}$. Beim Potential 7 mm und $s = 4{,}8 \cdot 10^{-3}$ sind die Werte $22{,}3$ und $22{,}8 \cdot 10^{-8}$, was alles noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Bemerkenswert ist der Einfluß gründlicher Durchspülung mit Wasserstoff bei niederen Drucken. So wurde für das Potential 9 mm bei $s = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg bei einer ersten Messung ohne vorherige Durchspülung erhalten $c = 15{,}5$, was offenbar zu hoch ist (vgl. die Kurve). Nach einmaliger Durchspülung mit Wasserstoff bei etwa 0,5 mm Hg wurde der Wert $c = 9{,}4$. Nach längerer gründlicher Durchströmung wurde schließlich erhalten $c = 6{,}0$. Dieser Wert konnte durch weiteres Durchspülen nicht mehr erniedrigt werden.

In den folgenden Tabellen 1 bis 4 sind die gemessenen Werte von c für verschiedene Geschwindigkeiten zusammengestellt. Bei jeder Messung ist die benutzte Kühlungsart vermerkt.

Die Einordnung aller gemessenen Werte in die gerade Linie der Fig. 10 zeigt, daß der Streuungsexponent c der 4. Potenz der Strahlgeschwindigkeit umgekehrt und dem Druck des streuenden Gases direkt proportional ist. Es ist also $c = \frac{c' \cdot s}{v^4}$; c' ist für alle Drucke und Geschwindigkeiten konstant $= 3{,}92 \cdot 10^{28}$.

Tabelle 1.

Pot. 7 mm, $v = 1{,}71 \cdot 10^8$ cm/sec.

$s \cdot 10^3$	$c \cdot 10^8$
4,8	22,8 fl. Luft
4,8	22,3 „ „
7,3	35,4 „ „
7,8	38 „ „
9,6	46 „ „

Tabelle 2.

Pot. 8 mm, $v = 1{,}84 \cdot 10^8$ cm/sec.

$s \cdot 10^3$	$c \cdot 10^8$
1,5	5,7 CO_2-Äther
3,5	9,4 „ „
4,8	17,0 fl. Luft
7,3	27,1 „ „
8,0	29 „ „
8,4	31 „ „
9,6	33 „ „
12,0	44 „ „

Tabelle 3.

Pot. 9 mm, $v = 1{,}91 \cdot 10^8$ cm/sec.

$s \cdot 10^3$	$c \cdot 10^8$
2,5	6,0 CO_2-Äther
4,4	11,6 „ „
5,0	14 „ „
6,3	15,6 „ „
9,6	29 fl. Luft
13,0	37 „ „
17,0	50,3 „ „
17,0	52 „ „

Tabelle 4.

Pot. 10 mm, $v = 2{,}05 \cdot 10^8$ cm/sec.

$s \cdot 10^3$	$c \cdot 10^8$
1,5	3,2 CO_2-Äther
2,5	4,6 „ „
6,3	12,6 „ „
9,6	22,4 fl. Luft
14,5	31,6 „ „
17,0	37,7 „ „

Die in Helium gemessenen Werte sind in ganz analoger Weise ausgewertet (vgl. die Fig. 10). In Helium ist die Konstante $c' = 5{,}36 \cdot 10^{28}$.

Vorliegende Untersuchungen wurden unter den erschwerenden Verhältnissen der Inflationszeit ausgeführt mit Mitteln, die Herr Professor Koenigsberger, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, zum Teil der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, der Kaiser Wilhelm-Stiftung und zum Teil einer privaten Stiftung von Herrn Dozent K. Glimme in Horten (Norwegen) verdankt.

Freiburg i. Br., Mathem.-Phys. Institut, Juli 1925.

Über die Lösungen der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen, welche den Bohrschen Quantenpostulaten entsprechen können.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 15. September 1925.)

Es wird hervorgehoben, daß die Existenz von nichtstrahlenden beschleunigten Elektronenbewegungen, sowie die Emission einer monochromatischen Strahlung bei nichtperiodischer Bewegung des Elektrons, nicht den Feldgleichungen selbst widerspricht, sondern den Lösungen durch retardierte Potentiale. Der Widerspruch kann vermieden werden, wenn man neben den den retardierten Potentialen entsprechenden Lösungen auch andere berücksichtigt. Es wird eine Lösung konstruiert, welche zwar nicht unbedingt analytisch ist, aber folgende Eigenschaften besitzt: sie ist endlich und stetig mit ihren ersten Ableitungen und genügt überall den Feldgleichungen; sie verschwindet im Unendlichen; ist die Bewegung des Elektrons periodisch und stetig und geht dann in beliebiger Weise in eine andere stetige periodische Bewegung über, so ist das Feld zuerst strahlungslos, geht dann in eine monochromatische Strahlung von vorgeschriebener Frequenz kontinuierlich über und dann wieder in ein strahlungsloses. Es wird daher der Schluß gezogen, daß die Bohrsche Theorie den klassischen Feldgleichungen als solchen nicht widerspricht.

Einleitung. Es wird gewöhnlich die Ansicht vertreten, daß die Forderungen der Bohrschen Theorie, nämlich die Existenz von nichtstrahlenden, aber beschleunigten Elektronenbewegungen, und die Emission einer monochromatischen Strahlung bei einer nichtperiodischen Bewegung des Elektrons den Maxwell-Lorentzschen Feldgleichungen widersprechen und mit ihnen ganz unvereinbar sind. Es scheint, als bleibe dem konservativ gestimmten Geiste, welcher an den klassischen Feldgleichungen so viel wie möglich festhalten will, nur die Möglichkeit, die Anwendbarkeit dieser Gleichungen nur für das ladungsfreie Feld und in genügender Entfernung von der Strahlungsquelle anzunehmen. Für das Elektron selbst, oder sogar in seiner Nähe, scheinen die Feldgleichungen ihre Gültigkeit zu verlieren.

Ein Versuch, die Existenz von nicht strahlenden beschleunigten Elektronenbewegungen mit den klassischen Gleichungen zu versöhnen, wurde zuerst von W. Oseen[1]) gemacht, welcher zeigen konnte, daß sich nach der klassischen Elektronentheorie die Existenz von einer gewissen Klasse von periodischen Bewegungen ergibt, welche zu keiner Strahlung Anlaß geben. Die Betrachtungen Oseens umfassen als Spezialfall das

[1]) Ann. d. Phys. (4) **43**, 639, 1914.

schon von Herglotz[1]) gewonnene Resultat, daß ein kugelförmiges, flächenbedecktes Elektron um seinen Halbmesser periodische Schwingungen ausführen kann, ohne dabei zu strahlen.

Doch ist die erwähnte Klasse von Bewegungen viel zu speziell, um den Widerspruch zwischen dem Bohrschen Atommodell und der klassischen Elektronentheorie aufzuheben.

Die Frage nach der Möglichkeit von allgemeineren Bewegungen wurde eingehend von G. Schott[2]) untersucht. Er geht dabei aus den Rahmen der klassischen Theorie etwas heraus, indem er die Gleichungen etwas allgemeiner schreibt, nämlich:

$$\operatorname{curl} H - \frac{1}{c}\frac{\partial E}{\partial t} = C; \quad \operatorname{div} E = \varrho,$$

$$\operatorname{curl} E + \frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial t} = K; \quad \operatorname{div} H = \mu,$$

dabei sind C und K irgendwelche, näher nicht zu bestimmende Funktionen des Ortes und der Zeit, welche nur den Bedingungen

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} C = 0; \quad \frac{1}{c}\frac{\partial \mu}{\partial t} - \operatorname{div} K = 0$$

unterworfen sind. Indem nun Schott diese Gleichungen durch retardierte Potentiale integriert und die weiter nötigen Rechnungen durchführt, kommt er zum Schluß, daß allgemein nichtstrahlende beschleunigte Bewegungen des Elektrons unmöglich sind, wie man auch die Wahl von C und K treffen mag.

Stellt man sich nun auf Schotts Standpunkt, daß ...: „It will doubtless be admitted generally, that the retarded potentials represent those solutions of the equations of the electromagnetic field, which are specially appropriate to the case of accelerated electron“ [3]), so erscheint die Unvereinbarkeit der klassischen Gleichungen mit der Bohrschen Theorie als endgültig erledigt. Die Schwierigkeiten aber, welche mit einer Einschränkung des Anwendungsgebietes der Feldgleichungen verbunden sind, sind offenbar. Es würde sich daher lohnen, zu untersuchen, ob man doch nicht einmal zum Versöhnen des Widerspruchs gelangt, wenn man die Feldgleichungen unverändert läßt und als allgemein gültig anerkennt, dabei aber neben den retardierten Potentialen auch andere mögliche Integrale betrachtet.

---

[1]) Gött. Nachr. 1903.
[2]) Phil. Mag. **36**, 243, 1918.
[3]) l. c., S. 244.

Daß die retardierten Potentiale nicht logisch einwandfrei aus den Feldgleichungen abgeleitet werden können, sondern eine neue, von den Feldgleichungen unabhängige Hypothese darstellen, wurde besonders von W. Ritz[1]) hervorgehoben. Geht man, wie H. A. Lorentz es tut, von der Kirchhoffschen Lösung der Wellengleichung für das Innere eines geschlossenen Gebiets[2]) aus, so gelangt man zu den retardierten Potentialen nur bei Vernachlässigung von gewissen Oberflächenintegralen und Ausschaltung durch Hypothese der mathematisch möglichen voreilenden Potentiale. Die nötigen Hypothesen treten hier klar hervor. M. Abraham[3]) gelangt zu den retardierten Potentialen, indem er bei der Integration der Feldgleichungen als Randbedingung fordert, das Feld sei für alle Punkte des Raumes für ein Anfangsmoment $t = 0$ gegeben; und er spezialisiert weiter diese Annahme dahin, daß er dieses Anfangsfeld als elektrostatisches annimmt.

Ob diese Annahme mehr als eine mathematische, zur Präzision der Lösung nötige Randbedingung ist, erscheint sehr fraglich. Hat es wirklich einen physikalischen Sinn, von einem gegebenen Anfangszustand zu sprechen, besonders bei stationären Bewegungen? Ist wirklich in der Natur solch ein Anfangszustand gegeben, welcher direkt oder indirekt experimentell nachweisbar wäre[4])?

Wenn man dagegen bedenkt, daß wir für die Existenz von nichtstrahlenden Bahnen, wenn auch ziemlich indirekte, jedoch genügend zwingende Beweise haben, so liegt der Gedanke nahe, die Problemstellung umzukehren, d. h., man fasse die Strahlungslosigkeit von beschleunigten Bewegungen als eine Art „Randbedingung" (wenn man diesen Ausdruck in diesem Sinne gebrauchen kann, vielleicht besser einfach „Bedingung") und suche solche Integrale der Feldgleichungen zu bestimmen, welche dieser Bedingung genügen.

In gleicher Weise können wir als Bedingung die Existenz von periodischen Lösungen bei nicht nichtperiodischen Elektronenbewegungen ansehen.

Dies soll in folgendem unser leitender Gedanke sein. Wir werden zeigen, daß die gestellten Aufgaben eine Lösung besitzen. Jedoch muß es sofort hervorgehoben werden, daß wir nicht beabsichtigen, in

---

[1]) Recherches critiques sur l'électrodynamique générale. Ges. Werke, S. 332–339.
[2]) Theory of electrons. Note 4, S. 233. 2. Aufl. Leipzig, Teubner, 1916.
[3]) Theorie der Elektrizität **2**, § 6–7, 1920.
[4]) Vgl. W. Ritz, l. c., S. 336.

dieser Abhandlung die allgemeinsten Lösungen der Aufgabe zu geben.

Es muß noch folgendes bemerkt werden: In letzter Zeit wurde mehrmals der Versuch gemacht, nicht nur retardierte, sondern auch voreilende Potentiale zu benutzen.

Allgemeine Betrachtungen darüber sind von H. Tetrode[1]) veröffentlicht worden. G. Nordström[2]) hat gezeigt, daß dabei die Dämpfungsglieder in den Bewegungsgleichungen eines beschleunigten Elektrons wegfallen, daß also dasselbe keine Energie ausstrahlt. Eingehender ist diese Frage von Leigh Page[3]) untersucht worden. Auch F. J. v. Wiśniewsky hat eine mögliche strahlungslose Lösung der Feldgleichungen angegeben[4]).

Es hat auch vor kurzem K. Lanczos[5]) gezeigt, daß bei der Annahme der Geschlossenheit des Raumes, welche die Randbedingungen im Unendlichen beseitigt, sich solche Lösungen der Wellengleichung ergeben, bei welchen der zeitliche Verlauf des Feldes von demjenigen der Erregungsfunktion ganz verschieden ist.

Einzeln betrachtet, können also die oben aufgestellten Aufgaben, nämlich die Existenzbeweise von nichtstrahlenden Lösungen und von periodischen Lösungen bei nichtperiodischer Erhaltungsfunktion, als erledigt angesehen werden. Die Lösungen dieser Aufgaben sind aber miteinander gar nicht verknüpft. Nach der Nordström-Leigh Pageschen Theorie könnte das Elektron überhaupt niemals strahlen. Würde man, um diese Schwierigkeit zu umgehen, in gewissen Fällen etwa nur retardierte Potentiale, in anderen auch die voreilenden gebrauchen, so würden sich Diskontinuitäten im Felde ergeben, welche sehr schwerwiegend ins Gewicht fallen.

Wir werden dagegen zeigen, daß man solche Lösungen der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen herstellen kann, welche überall stetig sind, im Unendlichen verschwinden und dabei folgende Eigenschaften besitzen: sie stellen nichtstrahlende Lösungen dar, welche kontinuierlich in ein monochromatisches Strahlungsfeld übergehen, unabhängig von der Gestalt der Erregungsfunktion, und dieses Feld geht wiederum kontinuierlich in ein neues nichtstrahlendes über.

---

[1]) ZS. f. Phys. **10**, 317, 1922.
[2]) Proc. Amst. **22**, 145, 1920.
[3]) Phys. Rev. **24**, 296, 1924.
[4]) ZS. f. Phys. **27**, 102, 1924.
[5]) ZS. f. Phys. **32**, 56, 1925.

§ 1. Verschiedene mathematische Formulierungen des Problems. Wir beschäftigen uns zunächst mit dem ersten Teile der Aufgabe, d. h. mit nichtstrahlenden Bewegungen. Um zu einer scharfen mathematischen Formulierung des Problems zu gelangen, müssen wir uns darüber klar werden, welche Züge der durch die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen ausgedrückten Theorie für die Existenz der Strahlung maßgebend sind.

Aus den Feldgleichungen

$$\operatorname{curl} H = \frac{1}{c}\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\varrho v}{c}, \tag{I}$$

$$\operatorname{curl} E = -\frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial t}, \tag{II}$$

$$\operatorname{div} E = \varrho, \tag{III}$$

$$\operatorname{div} H = 0, \tag{IV}$$

$$F = \varrho\left(E + \frac{1}{c}[vH]\right), \tag{V}$$

von welchen die ersten vier die Relation zwischen E, H, ϱ und v, und die fünfte den Ausdruck für die Kraft F pro Volumeneinheit angeben, leitet man durch bekannte Umformung folgende Gleichung ab:

$$\int_V (\varrho v,\ E)\, d\tau - \frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{2}\int_V (E^2 + H^2)\, d\tau = \int_S c\,[EH]_n\, dS. \tag{1}$$

Es bedeutet dabei $d\tau$ das Volumenelement $dx\,dy\,dz$, und dS das Flächenelement einer geschlossenen Fläche S, welche das betrachtete Volumen V abgrenzt. Die zwei ersten Integrale sind über das ganze Volumen V zu erstrecken, während das letzte über die ganze Begrenzungsfläche S zu erstrecken ist.

Da nun das erste Integral die durch die Kraftwirkung des Feldes auf die Ladungen hervorgerufene Arbeitsleistung ist, während $\frac{1}{2}(E^2 + H^2)$ als Energiedichte aufgefaßt wird, so stellt (1) den Energiesatz dar, wenn man $c[EH]$ als den Energiefluß durch die Flächeneinheit auf S deutet.

Es befinde sich innerhalb des betrachteten Volumens ein irgendwie bewegtes Elektron. Ist nun das letzte Integral von (1) nicht gleich Null, so wird aus dem Volumen V durch die Fläche S Energie ausströmen. Allgemein kann dabei auch das erste und das zweite Integral von Null verschieden sein. Es wird also eine Arbeitsleistung an der Ladung stattfinden, welche die Bewegung des Elektrons verändern wird, sowie eine Veränderung der Feldenergie im Volumen V. Wie diese zwei Veränderungen sich gegeneinander verhalten, ist a priori nicht einzusehen.

Alles wird von der Gestalt der Funktionen ϱ und ϱv abhängen, und davon, wie sich daraus das Feld bestimmt, d. h. von der Gestalt der angenommenen Lösungen der Feldgleichungen.

Man kann nicht, z. B. die Existenz solcher Lösungen a priori leugnen, bei welchen das erste Integral von (1) stets Null bleibt und die Energiestrahlung in den Außenraum nur auf Kosten des zweiten Integrals stattfindet, indem etwa die Feldenergie asymptotisch zur Null strebt. Nur eine besondere mathematische Untersuchung könnte diese Frage entscheiden.

Wenn sich eine solche Lösung als möglich ergebe, würde sie vielleicht der neuen Bohrschen Annahme entsprechen, nach welcher die Elektronen in den stationären Bahnen strahlen und doch ihre Bewegung unverändert bleibt. Es würde dies aber in unserem Falle unter strenger Aufrechthaltung des Energieprinzips geschehen, im Gegensatz zu Bohrs Theorie. Es ist sogar möglich, daß man eine physikalische Deutung der Verweilzeiten derart gewinnt. Das Elektron wird nämlich auf seiner stationären Bahn dauernd verbleiben, solange ein bestimmter Energievorrat im Volumen V noch vorhanden ist; und wenn dieser eine gewisse minimale Größe erreicht, wird das Elektron einen Sprung ausführen, durch welchen der erwähnte Energievorrat des Volumens V sozusagen „erneut" wird.

In gleicher Weise kann man aus dem Verschwinden des dritten Integrals in (1), noch nicht auf das Verschwinden der beiden ersten schließen. Das Nichtverschwinden des ersten Integrals bedeutet aber das Vorhandensein einer Arbeitsleistung, welche die Bewegung des Elektrons verändert. Es wäre also vom Standpunkt der Feldgleichungen allein denkbar, daß, obwohl das Elektron auch nicht ins „Unendliche" strahlt, es doch seine Energie in das Volumen V ausstrahlt.

Es kann ja eigentlich auch eine positive Arbeitsleistung denkbar sein, welcher eine Art „spontaner" Absorption durch das Elektron der Energie seines eigenen Feldes entsprechen würde.

Betrachtet man überhaupt die ganze Energie des Elektrons rein elektromagnetisch, so sind natürlich alle erwähnten Strahlungsmöglichnur eine Umordnung der Energie im Felde. So ist es aber dann auch bei der eigentlichen Strahlung, und der Unterschied besteht nur darin, daß in einem Falle diese Umordnung in einem endlichen Gebiet, im anderen Falle im ganzen unendlichen Raume stattfindet.

Um also einen Anschluß an die Bohrsche Atomtheorie in ihrer ursprünglichen Form zu erhalten, müssen wir nach solchen Lösungen der

Gleichungen (I) bis (IV) suchen, bei welchen nicht nur keine Ausstrahlung ins Unendliche stattfindet, sondern auch keine Arbeitsleistung vorhanden ist, das Elektron also „ungestört" sich bewegt. Man kann dann, dem Gesagten gemäß, unser Problem derart formulieren:

A. Wir suchen solche Lösungen der Gleichungen (I) bis (IV), welche überall räumlich und zeitlich stetig sind, stetige Ableitungen nach den Koordinaten und Zeit besitzen, im Unendlichen verschwinden und folgenden Bedingungen genügen:

Es sei S eine Kugel vom Halbmesser R, welcher so groß gewählt ist, daß alle Ladungen innerhalb der Kugel liegen. Außerhalb S und auf S selbst soll also überall $\varrho = 0$ sein.

a) Es soll nun für jedes Zeitmoment t das Integral

$$\int [EH]_n \, dS, \tag{2}$$

erstreckt über die ganze Kugelfläche oder über jede andere mit ihr konzentrische und vom größeren Halbmesser verschwinden.

b) Es soll das Volumenintegral

$$\int (\varrho v, E) \, d\tau, \tag{3}$$

erstreckt über das ganze von S umschlossene Volumen, für jedes t verschwinden.

Man kann aber auch eine andere Formulierung B aufstellen, in welcher a) dasselbe bleibt, anstatt b) aber die Forderung c) des Verschwindens von

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \int (E^2 + H^2) \, dt \tag{4}$$

für jedes t gemacht wird.

Die in A bzw. B enthaltenen Bedingungen a) und b) bzw. c) sind zwar genügend für die Existenz nichtstrahlender Bewegungen, jedoch keinesfalls notwendig. Ist z. B. die Erregungsfunktion sowie das Feld zeitlich periodisch, so konnte man von einer „durchschnittlichen Strahlungslosigkeit" reden, indem man anstatt des Verschwindens von (2) und (3) bzw. (2) und (4) für jedes Zeitmoment t deren Verschwinden im Durchschnitt für die gesamte Periode T fordert.

Für diesen Fall vereinfacht sich insbesondere die Formulierung B, denn die Gesamtänderung der Feldenergie während der ganzen Periode, nämlich

$$\int_t^{t+T} dt \frac{d}{dt} \int_V \frac{1}{2} (E^2 + H^2) \, d\tau = \int_V \frac{1}{2} (E^2 + H^2) \, d\tau \Big|_t^{t+T}, \tag{5}$$

ist für ein beliebiges periodisches Feld stets gleich Null.

Wir kommen daher zu einer dritten Formulierung C, welche folgendermaßen lautet:

d) Das Feld soll periodisch sein von der Periode T, und es soll dabei der Ausdruck

$$\int_t^{t+T} dt \int_V (\varrho v, E)\, d\tau \tag{6}$$

verschwinden.

Ein dem Ausdruck (2) entsprechender Durchschnittswert verschwindet dann bei einem periodischen Felde stets.

Da, wie schon erwähnt, wir hier die Allgemeinheit nicht anstreben, legen wir unseren weiteren Untersuchungen die Formulierung C zugrunde. Zuvor aber noch einige allgemeine prinzipielle Betrachtungen.

Das Verschwinden des Integrals (3) ist gleichbedeutend mit dem Verschwinden der Arbeitsleistung, welche ein Elektron auf sich selbst ausübt. Eine nähere Betrachtung über den Ursprung dieser Selbstreaktion zeigt sofort dessen engen Zusammenhang mit den retardierten Potentialen.

Das Auftreten von Kräften, welche ein Elektron auf sich selbst ausübt, ist eine Folge des Versagens des Gesetzes von Wirkung und Gegenwirkung, welches Versagen für die Elektronentheorie charakteristisch ist und ihren Ursprung in der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Kraft hat, zusammen mit der Annahme, daß Kräfte nur auf Ladungen, nicht aber auf das freie Feld oder den „Äther" wirken.

Befindet sich nämlich ein Elektron, welches wir etwa als starr annehmen[1]), in ungleichförmiger Bewegung und betrachten wir irgend zwei Punkte desselben, so sieht man sofort ein, daß in einem gegebenen Zeitmoment die Kraft, welche der erste Punkt auf den zweiten ausübt, nicht der Kraft gleich ist, welche dieser zweite Punkt auf den ersten ausübt. Denn allgemein waren die Wirkungen, welche im gegebenen Zeitmoment jede den entsprechenden Punkt erreicht, zu verschiedenen vorhergehenden Zeiten ausgesandt. Im Moment des Aussendens hatten die entsprechenden Punkte verschiedene Geschwindigkeiten gehabt, und es sind daher auch die Wirkungen verschieden.

Würden sich die Kräfte momentan ausbreiten, so würden je zwei Punkte eines Elektrons, da sie im gegebenen Augenblick dieselbe Bewegung ausführen, stets aufeinander gleiche Kräfte ausüben. Die Summe

[1]) Dies ist allgemein keine prinzipielle Einschränkung.

aller Kräfte, welche die Teile eines Elektrons aufeinander ausüben, würde verschwinden. Es würde dann nicht nur keine Veränderung der Energie des Elektrons durch „Selbstwirkung" geben, sondern auch keine elektromagnetische Masse.

Diese Betrachtungen gelten aber nicht für ein System von Elektronen, welche alle verschiedene Geschwindigkeiten besitzen. Denn wegen der Abhängigkeit der elektrodynamischen Kraft von der Geschwindigkeit wird auch bei unendlicher Ausbreitungsgeschwindigkeit die Gesamtkraft nicht allgemein verschwinden. Sogar bei nicht rein translatorischer Bewegung eines Elektrons mußten Einschränkungen bestehen.

Für ein beliebig translatorisch bewegtes Elektron würde man jedenfalls das Verschwinden von (3) durch Annahme einer unendlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit erreichen können.

Es sieht zuerst befremdend aus, in einer Feldtheorie unendliche Geschwindigkeiten anzunehmen, und so einigermaßen zu den Fernwirkungen zurückkehren. Jedoch muß man beachten, daß, was der Fernwirkungsvorstellung zugrunde liegt, nicht die unendliche Geschwindigkeit der Kräfteausbreitung ist, sondern das Übertragen von Wirkungen ohne Zwischenmedium durch „Nichts". Wer etwa zu sehr an rein mechanische Modelle gewöhnt ist und sich die Elektronen etwa durch elastische Schnüre verbunden denkt, kann sich unschwer auch anstatt Schnüre absolut starre Stäbe vorstellen, welche jede Wirkung momentan übertragen. Wir erhalten derart eine Art „unendlich schneller Nahewirkung". Auf die Möglichkeit von Lösungen der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen, welche solchen unendlich großen Ausbreitungsgeschwindigkeiten entsprechen, soll in einer anderen Abhandlung eingehender zurückgekehrt werden[1]).

Hier aber fassen wir eine andere Möglichkeit ins Auge. Ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Störungen auch endlich, so kann man doch nicht a priori schließen, daß ein Elektron auf sich selbst Kräfte ausüben wird, und daß (3) von Null verschieden ist. Alles wird vielmehr davon abhängen, wie sich das Feld aus der Ladung und Stromverteilung bestimmt.

Nun kann man durch Addition an die retardierten Potentiale einer beliebigen Lösung der homogenen (für das ladungsfreie Feld gültigen) Maxwellschen Gleichungen sehr verschiedenartige Lösungen der in-

[1]) Vgl. jedenfalls K. Lanczos, l. c., und ZS. f. Phys. **32**, 135, 1925. Besonders Fußnote 8, 147—148.

homogenen erhalten. Es würde nicht allzuschwer sein, zu einem gegebenen Strahlungsfeld ein anderes Strahlungsfeld mit entgegengesetzt gerichteter Strahlung derart zu addieren, daß das erhaltene Gesamtfeld strahlungslos wird. Es muß aber beachtet werden, daß eine Lösung der homogenen Maxwellschen Gleichungen eindeutig bestimmt ist, wenn die Feldgrößen in einem bestimmten Moment für alle Punkte des Raumes gegeben sind, mit der Forderung des Verschwindens im Unendlichen. Wir müssen daher die zu einer gewissen Zeit zu addierende Lösung der homogenen Gleichungen derart bestimmen, daß die Gesamtlösung kontinuierlich in ein monochromatisches Strahlungsfeld und dann wieder in ein strahlungsloses übergeht, und derart die in der Einleitung erwähnte Eigenschaft besitzt.

§ 2. Konstruktion von nichtstrahlenden Lösungen. Wir fassen das von der Kugel S umschlossene System der Felderreger (Elektron bzw. mehrere) ins Auge, und betrachten zuerst dasjenige Feld, welches durch retardierte Potentiale dargestellt wird. Ist dann die Verteilung der Felderreger innerhalb der Kugel S als Funktion der Koordinaten und Zeit bekannt, so sind auch die entsprechenden Größen E_i und H_i innerhalb der Kugel und auch ihre Werte $\overline{E_i}$ und $\overline{H_i}$ auf der Oberfläche S für jedes Zeitmoment gegeben sowie auch die Größe (3) für das Innere der Kugel S. Das über die ganze Kugeloberfläche erstreckte Integral von $[\overline{E_i}\,\overline{H_i}]_n$ wird allgemein von Null verschieden sein und der Gesamtenergiestrom nach außen weisen.

Für die Größen E_i und H_i erhält man durch bekannte Umformungen aus (I) bis (IV) folgende Gleichungen[1]):

$$\nabla^2 E_i - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E_i}{\partial t^2} = \operatorname{div}\varrho + \frac{1}{c^2}\frac{\partial(\varrho v)}{\partial t}. \tag{7}$$

$$\nabla^2 H_i - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 H_i}{\partial t^2} = -\frac{1}{c}\operatorname{curl}(\varrho v). \tag{8}$$

Bezeichnen wir die rechten Seiten von (7) bzw. (8) durch $u(x, y, z, t)$ und $w(x, y, z, t)$, so ist die den retardierten Potentialen entsprechende Lösung von (7) bzw. (8) dargestellt durch

$$E_i(x, y, z, t) = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{u(x', y', z', t - r/c)}{r}\,dx'\,dy'\,dz' \tag{9}$$

und

$$H_i(x, y, z, t) = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{w(x', y', z', t - r/c)}{r}\,dx'\,dy'\,dz', \tag{10}$$

$$r = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}. \tag{11}$$

[1]) H. A. Lorentz, l. c., S. 233.

Dabei sind x, y, z die Koordinaten des Aufpunktes; x', y', z' die des Integrationselements. Im folgenden werden wir für eine Funktion von t, in der t durch $t - r/c$ ersetzt ist, in üblicher Weise eckige Klammer gebrauchen, also $u(x', y', z', t - r/c) = [u]$.

Nun suchen wir zu den Lösungen der inhomogenen Gleichungen (7) und (8) solche Lösungen der entsprechenden homogenen hinzuzufügen, daß die Summe der Bedingung C genügt.

Zu diesem Ende bedienen wir uns des folgenden Kunstgriffes:

Wir denken uns innerhalb einer Kugelschale S_f vom inneren Halbmesser $R' > R$ fiktive Ladungen und Ströme verteilt, welche auch periodische Funktionen der Zeit sind, von der Periode T. Bezeichnen wir diese fiktiven Erreger und alle auf sie gezogenen Größen durch den Index f, so haben wir für das von ihnen hervorgerufene Feld die Ausdrücke

$$E_f = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{[u_f]}{r}\, dS_f, \tag{12}$$

$$H_f = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{[w_f]}{r}\, dS_f, \quad dS_f = \text{Volumenelement der Kugelschale}. \tag{13}$$

Wie man sich durch direkte Differentiation überzeugt, genügen E_f und H_f überall außerhalb der Schale S_f den homogenen Gleichungen:

$$\nabla^2 E_f - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E_f}{\partial t^2} = 0, \tag{14}$$

$$\nabla^2 H_f - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 H_f}{\partial t^2} = 0. \tag{15}$$

Sie genügen ihnen also auch auf der Oberfläche und im Innern von S. In diesem Gebiet, welches wir durch J bezeichnen, genügt also $E_i + E_f = E$ den inhomogenen Gleichungen (7) und (8). Dasselbe gilt von $H_i + H_f = H$. Wir wollen nun zeigen, daß es stets möglich ist, u_f und w_f so zu wählen, daß im Gebiet J, E stets der Bedingung C genügt.

Wir müssen also haben:

$$\int_t^{t+T}\int_V dt\,(\varrho v, E_i + E_f)\, d\tau = 0 \tag{16}$$

oder

$$\int_t^{t+T} dt \int_V (\varrho v, E_i)\, d\tau = -\int_t^{t+T} dt \int_V (\varrho v, E_f)\, d\tau. \tag{17}$$

Zuerst bemerken wir, daß, wenn ϱ, ϱv und also u und w sowie auch u_f und w_f endliche stetige periodische Funktionen der Zeit sind, dies auch gilt für die Ausdrücke

$$\int (\varrho v, E_i)\, d\tau \quad \text{und} \quad \int (\varrho v, E_f)\, d\tau. \tag{18}$$

Es ist nämlich unter den gemachten Voraussetzungen jede der Funktionen $\varrho v, u, w$ usw. in eine absolut und gleichmäßig konvergente Fourierreihe entwickelbar. Es ist also

$$\varrho v = \sum_{n=1}^{n=\infty} a_n(x, y, z)\, e^{inwt}, \tag{19}$$

$$u = \sum_{n=1}^{n=\infty} b_n(x, y, z)\, e^{inwt}, \tag{20}$$

$$w = \sum_{n=1}^{n=\infty} c_n(x, y, z)\, e^{inwt}, \tag{21}$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T}. \tag{22}$$

Das erste Integral (18) kann man dann, zufolge (9), (19) und (20), so schreiben:

$$\int\cdots\int \frac{\left(\sum a_n(x, y, z) e^{inwt}\right)\left(\sum b_n(x', y', z') e^{inw(t-r/c)}\right)}{r}\, dx\, dy\, dz\, dx'\, dy'\, dz'. \tag{23}$$

Multiplizieren wir nun die beiden Summen im Integranden, so erhalten wir

$$\int\cdots\int \frac{\sum p_n(x, y, z, x', y', z')\, e^{inwt}}{r}\, dx\, dy\, dz\, dx'\, dy'\, dz', \tag{24}$$

wobei gesetzt ist

$$\left.\begin{aligned} p_0 &= a_0 b_0, \\ p_1 &= a_0 b_1 e^{-(iwr)/c} + a_1 b_0, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ p_n &= a_0 b_{n-1} e^{-i(n-1)wr/c} + a_1 b_{n-2} e^{-i(n-2)wr/c} + \cdots + a_n b_0. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Wegen der absoluten Konvergenz von (19) und (20) ist auch die Reihe im Integranden von (24) absolut konvergent. Da ferner für eine vorgeschriebene kleine Größe ε bei genügend großem n a_n, b_n und daher auch p_n kleiner als ε sind, unabhängig von den Variabeln x, y, z, x', y', z', so ist die Reihe im Integrand von (24), als Funktionenreihe dieser Variabeln betrachtet, gleichmäßig konvergent und gestattet daher eine

gliederweise Integration nach diesen Variabeln. Wir können also (24) auch so schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \sum \int \cdots \int \frac{p_n e^{i n \omega t}}{r} \, d\tau \, d\tau' &= \sum \int \cdots \int \frac{p_n}{r} (d\tau \, d\tau') e^{i n \omega t}, \\ d\tau = dx\,dy\,dz, \quad d\tau' &= dx'\,dy'\,dz'. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Damit die rechtsstehende Fourier-Reihe konvergiert, ist es notwendig und hinreichend [1]), daß ihre Koeffizienten

$$f_n = \int \cdots \int \frac{p_n}{r} \, d\tau \, d\tau'$$

mit wachsendem n gegen Null konvergieren. Daß dies tatsächlich der Fall ist, sieht man sofort ein. Man kann nämlich f_n auch so schreiben:

$$f_n = \int_V d\tau \int_V \frac{p_n}{r} \, d\tau'.$$

Nun stellt

$$\int_V \frac{p_n}{r} \, d\tau' \tag{27}$$

das Newtonsche Potential in einem Punkte des Gebietes J dar, welches durch eine in J verteilte Massendichte p_n hervorgerufen ist. Konvergiert mit wachsendem n p_n gegen Null, so konvergiert auch (27) gegen Null. Da außerdem (27) überall im Gebiet J endlich und stetig ist, so konvergiert auch f_n gegen Null.

Es läßt sich also das erste Integral (18) in eine konvergente trigonometrische Reihe entwickeln, und ist daher eine periodische Funktion der Zeit mit der Periode $T = 2\pi/\omega$.

Ganz ähnlich wird der entsprechende Satz für das zweite Integral (18) bewiesen.

Nun läßt es sich jetzt leicht beweisen, daß die Wahl der fiktiven Erregungsfunktionen u_f und w_f immer so gemacht werden kann, daß (17) erfüllt ist. Das erste Integral von (17) ist eine Konstante, welche wir mit K bezeichnen wollen. Das zweite sei eine andere Konstante K'. Multiplizieren wir nun unsere fiktiven Ladungsdichten ϱ_f mit einem konstanten, aber zuerst willkürlichen Faktor k, so sieht man sofort ein, daß dann auch u_f und w_f, also auch E_f mit demselben Faktor k behaftet werden. Es wird daher die Größe des zweiten Integrals (17) gleich kK'.

---

[1]) Vgl. etwa E. Picard, Traité d'analyse **1**, 251, Seconde Edit. Paris, Gautier-Villars, 1901.

Ist also K' von vornherein nicht gleich $-K$, so hat man nur $k = -K/K'$ zu setzen, um (17) zu genügen.

Das Verfahren würde aber versagen, falls $K' = 0$ ist. Dies kann aber nur bei bestimmter Art der Funktionen ϱ_f, $\varrho_f v_f$ bzw. u_f und w_f stattfinden. Liegt also solch ein Fall vor, so hat man nur für u_f und w_f etwas andere Funktionen von Ort und Zeit zu wählen, um das identische Verschwinden von K' zu vermeiden.

Ist nun die Wahl von u_f und w_f endgültig getroffen, so sind E_f und H_f und damit auch ihre Werte auf S, $\overline{E}_f$ und $\overline{H}_f$ bekannt, sowie deren Ableitungen nach der Normale zu S:

$$\frac{\partial \overline{E}_f}{\partial n} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \overline{H}_f}{\partial n}.$$

$E = E_i + E_f$ und $H = H_i + H_f$ sind also stetige Funktionen der Koordinaten und der Zeit, welche im ganzen Gebiet J den Gleichungen (7) bzw. (8) genügen und auf der Oberfläche S gegebene Wert $\overline{E} = \overline{E}_i + \overline{E}_f$, $\overline{H} = \overline{H}_i + \overline{H}_f$ haben, während ihre Normalableitungen auch die gegebenen Werte

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial n} = \frac{\partial \overline{E}_i}{\partial n} + \frac{\partial \overline{E}_f}{\partial n} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \overline{H}}{\partial n} = \frac{\partial \overline{H}_i}{\partial n} + \frac{\partial \overline{H}_f}{\partial n} \tag{27a}$$

annehmen.

Zufolge einer Verallgemeinerung[1]) des zuerst von Kirchhoff[2]) aufgestellten bekannten Satzes, sind dann die Werte von E und H folgenderweise in jedem Punkte des Gebietes J ausgedrückt[3]):

$$E = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{[u]}{r}\,d\tau + \frac{1}{4\pi}\int\left(\frac{1}{r}\left[\frac{\partial \overline{E}}{\partial n}\right] - \frac{\partial (1/r)}{\partial n}[\overline{E}] + \frac{1}{cr}\frac{\partial r}{\partial n}\left[\frac{\partial \overline{E}}{\partial t}\right]\right) dS \tag{28}$$

und

$$H = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{[w]}{r}\,d\tau + \frac{1}{4\pi}\int\left(\frac{1}{r}\left[\frac{\partial \overline{H}}{\partial n}\right] - \frac{\partial (1/r)}{\partial n}[\overline{H}] + \frac{1}{cr}\frac{\partial r}{\partial n}\left[\frac{\partial \overline{H}}{\partial t}\right]\right) dS. \tag{29}$$

---

[1]) H. A. Lorentz, l. c. S. 233.

[2]) Wied. Ann. **18**, 663, 1883.

[3]) Es muß folgendes beachtet werden: die Kirchhoffsche Darstellung (28) und (29) gilt, wie aus ihrer Ableitung sofort einzusehen ist, nur unter der Voraussetzung, daß eine Lösung tatsächlich existiert, welche der inhomogenen Wellengleichung genügt, überall mit den ersten und zweiten Ableitungen endlich und stetig ist und auf der Grenze des Gebietes gegebene Werte annimmt. Der Existenzbeweis ist für zylindrische Wellen durch die Arbeiten von V. Volterra (Acta Math. **18**, 1894) und d'Adhémar (Rendic. Circ. Math. Palermo **20**, 1905) erbracht. Für den hier betrachteten Fall von vier unabhängigen Variabeln

Fassen wir nun dieselben Ausdrücke ins Auge, nehmen aber jetzt den Aufpunkt beliebig an, d. h. nicht nur im Innern des Gebietes J, sondern auch außerhalb desselben. Formal ändert dies an den Ausdrücken (28) und (29) nichts. Fassen wir also zwei Funktionen E und H ins Auge, welche im ganzen Raum durch die Ausdrücke (28) und (29) dargestellt sind, so sind sie stetige Funktionen der Koordinaten und Zeit mit stetigen ersten Ableitungen, welche im Unendlichen verschwinden und den Gleichungen (7) und (8), also auch (I) bis (IV) genügen. Da innerhalb J dabei auch die Bedingung C erfüllt ist, so stellen sie strahlungslose Lösungen der Gleichungen (I) bis (IV) dar. Es ist leicht einzusehen, daß sie periodische Funktionen der Zeit sind, von der Periode T. Für eine beliebige geschlossene Fläche S', welche S umschließt, wird dabei stets der Durchschnittswert der Poyntingschen Energieströmung pro Periode Null sein. Denn fassen wir das durch S und S' begrenzte Volumen ins Auge und wenden darauf Gleichung (1) an, so finden wir, daß der Durchschnittswert des ersten Integrals wegen der Abwesenheit von Ladungen Null ist; der Durchschnittswert des zweiten wegen der Periodizität des Feldes verschwindet, der Durchschnittswert des dritten also auch gleich Null sein muß. Da letzterer aus zwei den Flächen S und S' entsprechenden Teilen zusammengesetzt ist, und ersterer verschwindet, so verschwindet auch der zweite.

Bei diesen Betrachtungen waren die Funktionen ϱ und ϱv als endlich, stetig und periodisch in der Zeit, im übrigen aber ganz beliebig angenommen.

§ 3. Monochromatische Strahlung. Nun betrachten wir jetzt den anderen Fall. Die Erregungsfunktionen sollen endlich und stetig, sonst aber ganz beliebig sein. Es soll aber jetzt das Feld von einer gewissen Entfernung ab eine monochromatische Strahlung von beliebig vorgegebener Frequenz ν darstellen.

Zu diesem Ende fassen wir wieder als Hilfsmittel fiktive Erregungsfunktionen u_f' und w_f' ins Auge, doch versetzen wir sie jetzt ins

---

gilt aber ein analoges Existenztheorem allgemein nicht (vgl. J. Hadamard, Acta Math. **31**, 333, 1908; auch seine „Leçons sur la propagation des ondes", S. 330, 1903). Es sind auch die Werte der Funktionen auf der Oberfläche und deren Normalableitungen nicht unabhängig voneinander (W. Voigt, Kompendium der Theoretischen Physik **1**, 374, 1895).

In dem von uns betrachteten Falle können wir ruhig (28) bzw. (29) anwenden, weil wir zuvor schon eine Lösung herstellten, welche den nötigen Bedingungen genügt. Zu diesem Ende, die Existenzfrage zu umgehen und den Gebrauch des Kirchhoffschen Ausdruckes streng zu rechtfertigen, bedürfen wir auch eigentlich der etwas komplizierten Einführung der fiktiven Erreger.

Innere von J. Wir wählen sie dabei derart, daß die Summen $u_i + u_f'$ und $w_i + w_f'$ einem harmonischen Oszillator (Dipol) von der Frequenz ν entsprechende Funktionen werden. Es sind also

$$E_f', H_f', \bar{E}_f', \bar{H}_f', E = E_f' + E_i, H = H_f' + H_i,$$

$$\bar{E} = \bar{E}_i + \bar{E}_f', \bar{H} = \bar{H}_i + \bar{H}_f', \quad \frac{\partial \bar{E}}{\partial n} = \frac{\partial \bar{E}_i}{\partial n} + \frac{\partial \bar{E}_f'}{\partial n}$$

und

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial n} = \frac{\partial \bar{H}_i}{\partial n} + \frac{\partial \bar{H}_f'}{\partial n}$$

bekannt. Außerhalb J sind also E und H Lösungen der homogenen Gleichungen, welche eine Dipolstrahlung darstellen und auf S gegebene Werte annehmen.

Wir fassen jetzt E_f' und H_f' außerhalb J ins Auge. Sie genügen auch den homogenen Gleichungen und nehmen mit ihren Normalableitungen auf S bekannte Werte

$$E_i'; \quad H_f'; \quad \frac{\partial \bar{E}_f'}{\partial n}, \quad \frac{\partial \bar{H}_f'}{\partial n}$$

an. Es gilt also außerhalb J:

$$E_f' = \frac{1}{4\pi}\int\left(\frac{1}{r}\left[\frac{\partial \bar{E}_f'}{\partial n}\right] - \frac{\partial (1/r)}{\partial n}[\bar{E}_f'] + \frac{1}{cr}\frac{\partial r}{\partial n}\left[\frac{\partial \bar{E}_f'}{\partial t}\right]\right) dS, \quad (30)$$

$$H_f' = \frac{1}{4\pi}\int\left(\frac{1}{r}\left[\frac{\partial \bar{H}_f'}{\partial n}\right] - \frac{\partial (1/r)}{\partial n}[\bar{H}_f'] + \frac{1}{cr}\frac{\partial r}{\partial n}\left[\frac{\partial \bar{H}_f'}{\partial t}\right]\right) dS. \quad (31)$$

Betrachten wir jetzt zwei Funktionen E^* und H^*, welche durch (30) und (31) gegeben sind, mit dem Unterschied, daß jetzt der Aufpunkt im Innern von J liegt. Aus der formalen Ähnlichkeit solcher Funktionen mit den hingeschriebenen E_f' und H_f' schließen wir, daß E^* und H^* Lösungen der homogenen Gleichungen (14) und (15) sind, und auf der Oberfläche S die Werte

$$\bar{E}_f' \cdot \bar{H}_f',$$

haben, während ihre Ableitungen die Werte

$$\frac{\partial \bar{E}_f'}{\partial n}; \quad \frac{\partial \bar{H}_f'}{\partial n}$$

annehmen.

Innerhalb J genügen daher $H = H_i + H^*$ und $E = E_i + E^*$ den inhomogenen Gleichungen (7) und (8) und nehmen mit ihren Normalableitungen auf S die Werte

$$\left.\begin{aligned} \bar{E} = \bar{E}_i + \bar{E}_f'; \quad & \bar{H} = \bar{H}_i + \bar{H}_f'; \\ \frac{\partial \bar{E}}{\partial n} = \frac{\partial \bar{E}_i'}{\partial n} + \frac{\partial \bar{E}_f'}{\partial n}; \quad & \frac{\partial \bar{H}}{\partial n} = \frac{\partial \bar{H}_i'}{\partial n} + \frac{\partial \bar{H}_f'}{\partial n} \end{aligned}\right| \quad (32)$$

an. Wie wir gesehen haben, nehmen aber dieselben Werte auf S auch die Funktionen

$$E = E_i + E'_f \quad \text{und} \quad H = H_i + H'_f, \tag{33}$$

welche außerhalb J den homogenen Gleichungen genügen, an. Fassen wir also jetzt zwei Funktionen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ ins Auge, welche innerhalb J entsprechend $E_i + E^*$ und $H_i + H^*$ gleich sind, außerhalb aber entsprechend E und H von (33), so sehen wir, daß $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ überall mit ihren ersten Ableitungen stetig sind, im Unendlichen verschwinden, und den inhomogenen Gleichungen (7) bzw. (8) genügen. Außerhalb S stellen dabei $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ eine monochromatische Wellenstrahlung von der Frequenz ν dar.

§ 4. Zusammenhang der beiden Lösungen. Nun haben wir noch den letzten Schritt zu tun, und zu beweisen, daß die in § 2 erhaltene strahlungslose Lösung in die in § 3 erhaltene kontinuierlich übergehen kann.

Wir denken uns fiktive Erregungsfunktionen jetzt sowohl innerhalb wie außerhalb J verteilt. Den zum Äußern von J gehörenden Anteil derselben bezeichnen wir wie früher mit u_f und w_f; den zum Innern mit u'_f und w'_f. Nach dem Verfahren des § 2 stellen wir vermittels u_f und w_f eine Lösung her, welche jetzt natürlich nicht mehr allgemein strahlungslos sein wird. Zu dieser Lösung fügen wir nun noch die vermittelst u'_f und w'_f nach den Formeln (30) und (31) hergestellten Lösungen E'_f und H'_f, welche, wie wir gesehen haben, den homogenen Gleichungen genügen. Die so erhaltene Summe ist wiederum eine Lösung der Gleichungen (7) und (8). Wird dabei u_f und w_f gleich Null, so geht diese Lösung in

$$E_i + E^* \quad \text{und} \quad H_i + H^*$$

über, welche bei spezieller Wahl von u'_f und w'_f in die in § 3 behandelte übergeht.

Es seien nun bis zu einem gewissen Zeitmoment t_1 die fiktiven Erreger nur im Außenraum vorhanden, und genügen den Bedingungen des § 2. Es ist also bis t_1 das Feld strahlungslos. Nach t_1 gehen diese fiktiven Erregerfunktionen kontinuierlich in solche über, welche den Bedingungen des § 3 genügen. Dieser Übergang sei zurzeit t_2 vollendet. Dann ist nach t_2 das Feld dasjenige einer monochromatischen Strahlung. Während im Intervall zwischen t_1 und t_2 das Feld allgemein ziemlich kompliziert sein wird, wird es jedoch, nach dem eben Gesagten, stets den Gleichungen (7) und (8) genügen. Der betrachtete Übergang der fiktiven Erregerfunktionen kann immer auf unendlich viele Weisen geschehen.

Es bedarf nur, da das fiktive Feld auch der Kontinuitätsgleichung der Elektrizität genügen muß, daß die gesamte fiktive Ladung vor dem Übergang der gesamten fiktiven Ladung nachdem gleich ist. Dies aber kann immer gewahrt sein. Denn wenn vielleicht in den Betrachtungen des § 2 die Gesamtladung auch nicht arbiträr gewählt werden kann, so kann dies stets für die fiktiven Ladungen des § 3 geschehen; denn die Ladung des Dipols, welcher sich aus der Zusammensetzung der wirklichen Erreger mit den fiktiven ergeben soll, ist keinen Einschränkungen unterworfen.

Geschieht nun der Übergang der fiktiven Erreger kontinuierlich, so gehen auch die nach unseren Vorschriften hergestellten Lösungen kontinuierlich ineinander über. Das Intervall $t_2 - t_1$ kann dabei sehr klein sein, muß jedoch, um Kontinuität zu gewähren, endlich sein.

In ganz ähnlicher Weise kann auch der umgekehrte Übergang von der Lösung des § 3 zu derjenigen des § 2 geschehen.

Wir müssen natürlich stets daran festhalten, daß wir die Ladungen und Ströme, ϱ und ϱv, als Funktionen der Koordinaten und Zeit vollständig gegeben ansehen.

Es bedarf auch kaum betont zu werden, daß wir unseren fiktiven Erregern nicht mehr als eine reine mathematische Bedeutung geben. Sie sollten nur als Kunstgriff dienen, um das aufgestellte Problem zu lösen.

Läuft also im Bohrschen Atom ein Elektron auf einer beliebigen periodischen Bahn herum und geht dann kontinuierlich, wenn auch in sehr kurzer Zeit auf eine andere periodische Bahn über, und gebrauchen wir zur Darstellung des Feldes solch eines Elektrons der hier gegebenen Lösungen, so werden wir finden, daß das Elektron auf den Bahnen nicht strahlt, beim Übergang dagegen eine monochromatische Strahlung aussendet. Wir geraten dabei nirgends in Konflikt mit den Maxwell-Lorentzschen Gleichungen.

Wie schon betont, kann unsere Lösung keineswegs Allgemeingültigkeit beanspruchen. Wir wollen gar nicht sagen, daß sie tatsächlich die Bohrsche Quantenstrahlung darstellt. Was wir aber für erwiesen halten, ist, daß die Bohrsche Atomtheorie den klassischen Feldgleichungen nicht widerspricht.

Zum Schluß noch zwei prinzipielle Bemerkungen. Unsere Betrachtungen sagen nichts über die quantenmäßige Auszeichnung der Bahnen aus. Dies geht eigentlich über den Rahmen dieser Untersuchung hinaus. Es wäre aber vielleicht möglich, die Betrachtungen des § 2 derart zu modifizieren, daß man das durch die fiktiven Erregungs-

funktionen bestimmte Zusatzfeld derart wählt, daß sich nichtstrahlende Felder durch Addition dieses Zusatzfeldes nicht nur an ein bestimmtes Feld ergeben, sondern an eine gewisse Kategorie von durch retardierte Potentiale dargestellten Felder, welche durch quantenmäßig ausgezeichnete Elektronenbewegungen hervorgerufen sind.

Die zweite Bemerkung betrifft das folgende. Fassen wir wiederum ein Bohrsches Atommodell ins Auge, dessen Anfangs- und Endbahn gegeben sind. Da unsere Lösung für jeden Moment den Maxwell-Lorentzschen Gleichungen genügt, so gilt für sie immer der Energiesatz (1). Es muß daher während der Ausstrahlung auf das Elektron eine ganz bestimmte, der ausgestrahlten Energie entsprechende Arbeit geleistet werden, und also eine ganz bestimmte Kraft vom Felde auf das Elektron ausgeübt sein. Nun fragt es sich, ob den Bewegungsgleichungen gemäß, unter der Einwirkung dieser Kraft die Bewegung des Elektrons derart modifiziert wird, daß es tatsächlich aus der gegebenen Anfangsbahn in die gegebene Endbahn übergeht? Allgemein wird dies bei beliebig vorgeschriebener Dauer der monochromatischen Strahlung und des Übergangsprozesses des Elektrons nicht der Fall sein. Ist aber die Bewegung des Elektrons vollständig gegeben, so müssen wir, um physikalische Unmöglichkeit zu vermeiden, stets dafür sorgen, daß die gesamte ausgestrahlte Energie, welche ja von der Gestalt der Lösung abhängen wird, stets der Energiedifferenz der End- und Anfangsbahn gleich ist.

Die gemachte Bemerkung hängt damit zusammen, daß in Realität die Felderregungsfunktionen nie vorgeschrieben oder gegeben sind. Denn die Verteilung von ϱ und ϱv ist ja selbst durch die Einwirkung des Feldes auf die Ladungen gegeben. Ein System von Differentialgleichungen, welche eine gegebene physikalische Erscheinung vollständig darstellen soll, kann daher überhaupt nicht inhomogen sein. In den inhomogenen Gleichungen treten neben den von den Gleichungen selbst zu bestimmenden Funktionen, auch gegebene Funktionen auf. In Wirklichkeit sind sie aber nur annähernd als gegeben zu betrachten. Von diesem Standpunkt aus ist die Inhomogenität einer Gleichung als Merkmal seiner Unvollständigkeit anzusehen. Man müßte demgemäß das Maxwell-Lorentzsche System noch dadurch vervollständigen, daß man noch Differenzialgleichungen für p und pv hinzufügt, und dann werden ϱ und ϱv nicht mehr gegeben, sondern aus dem Gleichungssystem selbst mitbestimmt.

East Pittsburgh, Pa., Research Department, Westinghouse Electric and Manufacturing Company, September 1925.

Über die Berechnung der Perihelbewegung des Merkur aus der Einsteinschen Gravitationstheorie.

Von **Paul Lazarsfeld** in Wien.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. Oktober 1925.)

1. Die Formel für die Perihelbewegung. — 2. Das allgemeine ds^2 des Feldes eines Zentralkörpers und seine Willkürlichkeiten. — 3. Der Schluß v. Gleichs auf Willkürlichkeit der Perihelformel (in erster Näherung). — 4. Widerlegung des Schlusses v. Gleichs. Die Perihelformel in erster Näherung invariant. — 5. Frage nach der Invarianz der Perihelformel bei beliebig hoher Näherung. Zusammenhang mit der reellen Periode einer elliptischen Funktion. — 6. Mehrdeutigkeit der Perihelformel wegen der derzeitigen Unmöglichkeit, das ds^2 festzulegen, in dem die astronomischen Beobachtungen angestellt werden. — 7. Rechnung zu den Überlegungen von § 6. — 8. Folgerungen aus der Tatsache, daß die Einsteinsche Perihelformel nicht invariant ist.

1. Die Formel für die Perihelbewegung. Wenn man die Bewegung der Planeten auf Grund des Newtonschen Gesetzes und der auf ihm aufgebauten Störungstheorie berechnet, dann kommt man bekanntlich zu Resultaten, die bis auf einen Punkt von der beobachteten Erfahrung gut bestätigt werden. Dieser Punkt ist eine säkulare Perihelvorrückung des Merkur im Betrage von 43″, für die seit ihrer Errechnung durch Leverrier und ihre Bestätigung durch Newcomb vergeblich eine Erklärung auf dem Boden der klassischen Theorie gesucht worden ist.

Es war eine der wichtigsten der eine Überprüfung durch die Beobachtung zulassenden Folgerungen aus der Einsteinschen Gravitationstheorie, daß aus ihr eine Perihelbewegung aller Planeten im Betrage von

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{3\pi\alpha}{a(1-e^2)} \tag{1}$$

folgte. [Dabei ist a die große Halbachse der Bahnellipse des Planeten, e ihre numerische Exzentrizität und α eine Konstante, die sich näherungsweise als 2.94 km ergibt [1].] Nur für den Merkur hat (1) einen meßbaren Wert, und der stimmt völlig mit dem von Newcomb aus den Beobachtungen errechneten überein [2].

2. Das allgemeine ds^2 des Feldes eines Zentralkörpers und seine Willkürlichkeiten. Die Perihelformel (1) wurde zuerst von Einstein durch angenäherte Lösung der Feldgleichungen gefunden [3],

---

[1] M. v. Laue, Relativitätsprinzip 2. Aufl., II, S. 219, 1923.

[2] Siehe jedoch E. Grossmann, Astron. Nachr. **214**, 41, 1921.

[3] A. Einstein, Erklärung der Perihelbewegung des Merkur, Berl. Ber. 1915, S. 831.

die bekanntlich eine Hypothese über die Errechnung der Koeffizienten des Weltlinienelements

$$ds^2 = g_{ik}\,dx_i\,dx_k \tag{2}$$

aus der Massenverteilung und gewissen Grenzbedingungen sind. De Sitter[1]) fand dieselbe Formel auf anderem Wege. Nachdem bald darauf Schwarzschild die der Einsteinschen Näherung entsprechende exakte Lösung der Einsteinschen Feldgleichungen gefunden hatte, wies de Sitter[2]) darauf hin, daß die allgemeine Lösung aus einer speziellen durch eine beliebige Transformation des Radiusvektors folge. Diese allgemeine Lösung lautet also in Polarkoordinaten r, ϑ, φ:

$$ds^2 = \frac{\varrho'^2}{1-\frac{\alpha}{\varrho}}\,dr^2 + \varrho^2\,(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\,d\varphi^2) - \left(1-\frac{\alpha}{\varrho}\right)dx_4^2, \tag{3}$$

wobei ϱ eine willkürliche Funktion $\varrho\,(r)$ von r ist. Dieselbe willkürliche Funktion erscheint auch in der daraus folgenden Differentialgleichung der Bahnkurve

$$d\varphi = \frac{d\,\frac{1}{\varrho}}{\sqrt{\alpha\cdot\left(\frac{1}{\varrho}\right)^3 - \left(\frac{1}{\varrho}\right)^2 + \frac{h\alpha}{C^2}\frac{1}{\varrho} + \frac{l^2-h}{\varphi^2}}}. \tag{4}$$

Dabei sind h, C, l die Konstanten der drei ersten Integrale der Bewegungsgleichungen, nämlich:

$$-h = -\left(1-\frac{\alpha}{\varrho}\right)\left(\frac{dt}{ds}\right)^2 + \frac{1}{1-\frac{\alpha}{\varrho}}\left(\frac{d\varrho}{ds}\right)^2 + \varrho^2\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2,$$

$$C = r^2\frac{d\varphi}{ds}, \quad l = \left(1-\frac{\alpha}{\varrho}\right)\frac{dt}{ds}.$$

Die der Einsteinschen bzw. der de Sitterschen Näherungslösung entsprechenden strengen speziellen Lösungen gehen aus der allgemeinen hervor, wenn man

$$\varrho = r \quad \text{(Schwarzschild)}$$

bzw.

$$\varrho = \frac{\left(2r+\frac{\alpha}{2}\right)^2}{4r} \quad \text{(de Sitter)}$$

setzt.

---

[1]) W. de Sitter, Dr. Einsteins theory of gravitation, Proc. Roy. Astron. Soc. London **77**, 1916.

[2]) W. de Sitter, l. c.

3. Der Schluß Gleichs auf Willkürlichkeit der Perihelformel (in erster Näherung). Es wurde nun bald von einzelnen Forschern darauf aufmerksam gemacht, daß durch dieses Resultat die Beweiskraft der Einsteinschen Perihelformel für seine Gravitationstheorie in Frage gestellt ist. Denn die Willkürlichkeit im ds^2 läßt es noch offen, ob aus allen zulässigen ds^2 dieselbe Perihelformel folgt. Insbesondere griff in letzter Zeit Herr von Gleich[1]) die Perihelformel in mehreren Arbeiten an, weil er beweisen zu können glaubte, daß nur „rechnerische Schiebungen" ihre Mehrdeutigkeit verborgen hätten.

Zu diesem Zweck setzt er im Anschluß an das Referat von Kottler[2]) allgemein

$$ds^2 = \lambda \sum_{i=1}^{3} dx_i^2 + l\Big(\sum_{i=1}^{3} x_i dx_i\Big)^2 - g_{44}\, dx_4^2 \tag{5}$$

und entwickelt nach Potenzen von $\frac{\alpha}{r}$, wo $r^2 = \sum_{i=1}^{3} x_i^2$ ist:

$$g_{44} = 1 - \frac{\alpha}{r} + q\frac{\alpha^2}{r^2} + \cdots, \tag{6a}$$

$$\lambda = 1 + h\frac{\alpha}{r} + \cdots, \tag{6b}$$

$$l = \frac{j}{r^2} \cdot \frac{\alpha}{r}(1 + \cdots), \tag{6c}$$

was der bekannten Bedingung genügt, daß für $r \to \infty$ (5) in das Minkowskische ds^2 übergehen soll. (Für die Entwicklung gerade nach Potenzen von α/r gibt er allerdings keine Erklärung, über ihre Bedeutung siehe § 7.) Dann entwickelt er die Bewegungsgleichungen

$$\frac{d^2 x_i}{ds} + \begin{Bmatrix} kl \\ i \end{Bmatrix} \frac{dx_k}{ds}\,\frac{dx_l}{ds} = 0 \tag{7}$$

bis zu Gliedern von der Ordnung α/r und bekommt in eleganter Anwendung der Störungsrechnung für die Perihelverschiebung pro Umlauf:

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{\alpha\pi}{a(1-e^2)}(2 - 2q + 2h + j), \tag{8}$$

wobei α und e, a dieselbe Bedeutung haben wie in Formel (1). In (8) sieht Gleich den Beweis der Vieldeutigkeit der Einsteinschen Gravitationstheorie, weil „q keinen Einfluß auf h oder j hat".

---

[1]) v. Gleich, ZS. f. Phys. **28**, 329, 1924; Astron. Nachr. **222**, 49, 1924; Ann. d. Phys. **72**, 221, 1923.

[2]) Friedrich Kottler; Enzyklopädie der mathem. Wissensch. **6**, 12, 1923.

4. Widerlegung des Schlusses Gleichs. Die Perihelformel in erster Näherung invariant. Die zuletzt zitierte Behauptung ist eine irrtümliche. Denn die Koeffizienten der Entwicklung in (6) sind nicht voneinander unabhängig. Sie müssen ja ebenfalls ein ds^2 bilden, das eine Lösung der Feldgleichungen des Einkörpersproblems darstellt. Um diese Bedingung rechnerisch zu verwerten, setzen wir für das g_{44} in der Entwicklung von Gleich unser $\left(1-\frac{\alpha}{\varrho}\right)$ aus (2):

$$1-\frac{\alpha}{\varrho(r)}=1-\frac{\alpha}{r}+q\frac{\alpha^2}{r^2}+\cdots; \tag{9}$$

also gilt für Gleich:

$$\varrho(r)=\frac{\alpha}{\frac{\alpha}{r}-q\frac{\alpha^2}{r^2}}+\cdots=r+q\alpha+\cdots$$

Jetzt schreiben wir noch (5) in der Form

$$ds^2=dr^2(\lambda+r^2 l)+\lambda r^2(d\vartheta^2+\sin^2\vartheta\, d\varphi^2)-g_{44}dx_4^2.$$

Dann ergibt die Identifikation mit (3):

$$\lambda+r^2 l=\frac{\varrho'}{1-\frac{\alpha}{\varrho}}=\frac{1}{1-\frac{\alpha}{r}+q\frac{\alpha^2}{r^2}}=1+\frac{\alpha}{r}+\cdots$$

$$\lambda r^2=\varrho^2=r^2+2q\alpha r+\cdots,$$

also:

$$\lambda=1+2q\frac{\alpha}{r}+\cdots \tag{10a}$$

und:

$$l=\frac{1}{r^2}\frac{\alpha}{r}(1-2q)+\cdots \tag{10b}$$

Und nun ergibt die Identifikation von (10) mit (6) sofort

$$h=2q,$$
$$j=1-2q$$

als diejenige Beziehung zwischen den Koeffizienten von (6), die aus den Einsteinschen Feldgleichungen folgt. Setzen wir sie in die Formel (8) ein, dann ergibt sich

$$\Delta\tilde{\omega}=\frac{3\alpha\pi}{a(1-e^2)};$$

das ist aber die bekannte Perihelformel, unabhängig von der willkürlichen Entwicklung (6) bzw. (10).

5. **Frage nach der Invarianz der Perihelformel bei beliebig hoher Näherung. Zusammenhang mit der reellen Periode einer elliptischen Funktion.** Die durch Gleich angenommene Entwicklung des ds^2 führt also zu einer wenigstens in erster Näherung invarianten Perihelformel. Aber die von Gleich in Betracht gezogenen ds^2 stellen keineswegs alle mathematisch zulässigen dar. Deshalb und weil eine Untersuchung der Invarianz der Perihelformel über die erste Näherung hinaus, wenn auch derzeit kaum von praktischer, so doch jedenfalls von großer theoretischer Bedeutung ist, wollen wir nun diese Invarianz allgemein und streng untersuchen.

Dabei gehen wir von der Lösung aus, die bisher am genauesten untersucht worden ist, nämlich von der Schwarzschildschen, setzen also in (3) $\varrho(r) = r$. Bezeichnen wir $1/r$ durch z, dann ist die Lösung der Differentialgleichung (4) (die Gleichung der Bahnkurve) eine elliptische Funktion [1])

$$z = \frac{1}{r} = p(\varphi)$$

mit einer reellen Periode 2ω, die durch die konstanten Koeffizienten des Ausdruckes

$$\alpha z^3 - z^2 + \frac{h\alpha z}{\varphi^2} + \frac{l^2 - h}{\varphi^2} = f(z) \tag{11}$$

eindeutig bestimmt ist. Diese Periode hängt, wie die folgende Betrachtung zeigen wird, mit der Perihelverschiebung bei einem Umlauf eng zusammen [1]).

Wir wollen, um diesen Zusammenhang darzulegen, von einer einfachen kinematischen Deutung der Bahnkurve ausgehen. Die Sonne steht im Pol unseres Koordinatensystems. Der Radiusvektor, auf dem sich der Planet befindet, drehe sich mit dem Planeten gleichförmig um die Sonne. Dann pendelt der Planet auf diesem Radiusvektor periodisch zwischen zwei Werten der Zentralentfernung r_{max} und r_{min} mit einer Periode, die einer Winkeldrehung des Radiusvektors um 2ω entspricht [2]).

---

[1]) Die erste ausdrückliche Verwendung der Periode der elliptischen Funktion in der im Text verwendeten Art findet sich bei Droste, Proc. Amsterdam 1916, S. 179. Sie liegt aber im Prinzip natürlich schon der Einsteinschen Auswertung des elliptischen Integrals zugrunde. Neuerdings hat Herr de Jaus in der Arbeit Sur le mouvement d' une particule materielle ..., Bull. de Belg 7, fasc. 5, 1923, die hierhergehörigen Rechnungen im Zusammenhang mit einer ausführlichen Diskussion der Bahngleichung (4) durchgeführt.

[2]) Will man sich die Bewegung des Planeten nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich auf diese Weise vergegenwärtigen, so darf man sich natürlich weder die Drehung des Radiusvektors gleichförmig, noch das Pendeln des Planeten sinusförmig vorstellen. Beide Bewegungen besitzen aber im zeitlichen Verlauf dieselbe Periode.

Sind nun $2\omega - 2\pi$ und $r_{max} - r_{min}$ klein, so kann man, wie man leicht einsieht, die Bahn als die eines Punktes auffassen, der sich auf einer sich um den Brennpunkt drehenden Ellipse bewegt. Dies ist für die Planetenbewegung der Fall. Daher ist:

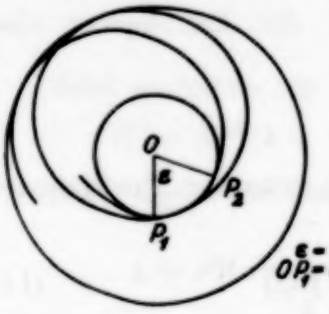
$$\Delta\tilde{\omega} = 2\omega - 2\pi \text{ [1]}. \tag{12}$$

Wir haben also, um $\Delta\tilde{\omega}$ zu erhalten, 2ω, die Periode der elliptischen Funktion $z = p(\varphi)$, der Umkehrung von

$$\varphi = \int_{z_0}^{z} \frac{dz}{\sqrt{f(z)}},$$

zu bestimmen. Das letztere Integral läßt sich durch die Transformation

$$\frac{\alpha}{4} z = \frac{\alpha}{4r} = u + \frac{1}{12} \tag{13}$$



auf die Weierstraßsche kanonische Form

$$\varphi = \int_{u_0}^{u} \frac{du}{\sqrt{(u-e_1)(u-e_2)(u-e_3)}}$$

bringen, in der bekanntlich gilt:

$$e_1 + e_2 + e_3 = 0. \tag{14}$$

Nehmen wir, wodurch die Allgemeinheit unseres Resultats nicht berührt wird,

$$e_2 < e_3 < e_1,$$

dann ist

$$e_2 = \frac{\alpha}{r_{max}} - \frac{1}{12}, \qquad e_3 = \frac{\alpha}{r_{min}} - \frac{1}{12}. \tag{14a}$$

daraus folgt bekanntlich [2])

$$2\omega = \frac{4}{\sqrt{e_1 - e_2}} K, \quad K = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)}}, \quad k^2 = \frac{e_3 - e_2}{e_1 - e_2}; \tag{15}$$

diese Formeln, zusammen mit der Formel (12), führen wieder zur Formel (1).

---

[1]) Die Formel (12) gilt natürlich auch dann, wenn die Bahn nicht durch eine sich drehende Ellipse approximiert werden kann. Denn $\Delta\tilde{\omega}$ ist auf jeden Fall der Winkel, den die Richtungen von der Sonne zu je einem aufeinanderfolgenden Perihelstand des Planeten einschließen.

[2]) Siehe z. B. Fricke, S. 246 der funktionentheoretischen Vorlesungen. Leipzig 1900.

6. Mehrdeutigkeit der Perihelformel wegen der derzeitigen Unmöglichkeit, das ds^2 festzulegen, in dem die astronomischen Beobachtungen angestellt werden. Durch die zuletzt verwendete Definition der Perihelvorrückung und die daraus folgende Ableitung ihres Wertes wird man leicht verleitet, durch die folgenden Betrachtungen auf die Invarianz von $\Delta\tilde{\omega}$ zu schließen:

Da jedes zulässige ds^2 aus dem Schwarzschildschen durch eine Transformation von r allein hervorgeht, so besteht diese Transformation lediglich in einer Änderung des Maßstabes der Koordinate der Zentralentfernung (der natürlich nicht konstant, sondern von dieser selbst abhängig ist). Eine solche Transformation könnte den Winkel, den die Richtungen nach zwei aufeinanderfolgenden Perihelständen bilden, nicht ändern (wenigstens nicht, solange die Transformation eindeutig ist), und man wäre daher geneigt, auf die Invarianz dieses Winkels, das ist aber auf die der Perihelvorrückung, zu schließen.

Ein solcher Schluß aber wäre falsch, denn die Frage liegt anders.

Wenn man nämlich von der geschlossenen Perihelformel ausgeht, dann droht die Mehrdeutigkeit nicht von der Transformation der Variablen r in den Gleichungen, über die man zur Formel (15) gekommen ist, sondern von dem Umstand, daß zwar viele ds^2 zulässig sind, daß aber nur aus einem von ihnen beobachtete Werte für die Perihel- und Apheldistanzen (r_{max} und r_{min}) vorliegen, und daß wir nicht wissen, in welchem der zulässigen ds^2 wir beobachtet haben. So daß also z. B. die Tatsache, daß wir unsere Beobachtungen gerade in die aus dem Schwarzschildschen ds^2 gewonnene Perihelformel einsetzen, eine durchaus voreilige und willkürliche Auszeichnung dieses Raumes ist. Denn die Analyse der tatsächlichen (empirischen) Raum-Zeitmessung ist keineswegs so weit durchgeführt, daß wir wissen können, welches ds^2 ihr zugehört [1]). Bevor eine derartige Analyse streng durchgeführt ist, können wir kein ds^2 mit dem ds^2 des Beobachtungsraumes identifizieren.

Wir müssen also versuchsweise jedes theoretisch zulässige ds^2 als das unseres Beobachtungsraumes ansehen, in die aus ihm errechnete Perihelformel unsere beobachteten r_{max} und r_{min} einsetzen und die so gewonnenen Werte miteinander vergleichen. Sie erweisen sich natürlich, wie die Rechnung zeigen wird, als verschieden.

7. Rechnung zu den Überlegungen von § 6. Zunächst können durch eine Überlegung die hier notwendigen Rechnungen sehr vereinfacht

[1]) Vgl. Friedrich Zerner, Über die Grundlagen der Raum-Zeitmessung der Astronomie, 1924. Astron. Nachr. **222**, 1924, Nr. 5300.

werden. Nehmen wir nämlich an, daß wir in einem ds^2 rechnen wollen (Raum A), das durch die Transformation $r = \varrho(r) \equiv T$ aus dem Schwarzschildschen ds^2 (Raum S) hervorgegangen ist, und daß wir in die aus ihm abgeleitete Perihelformel unsere Beobachtungswerte für die Perihel- und Apheldistanz einsetzen wollen; wir können dann natürlich die Rechnung statt in A in dem durch die Transformation T^{-1} aus ihm hervorgegangenen S durchführen, wenn wir nur gleichzeitig auf die r_{max} und r_{min} als auf Längen die zu T^{-1} kontragradiente Transformation T ausüben. Durch diesen Prozess werden wir aber auf die Schwarzschildsche Perihelformel (15) geführt. Doch müssen wir in sie nunmehr die transformierten Werte

$$e_i = \frac{\alpha}{4\varrho(r)} - \frac{1}{12},$$

die entsprechend der Formel (14) gebildet sind, einsetzen.

Da wir schließlich nur die Unterschiede der verschiedenen Werte für die Perihelformel überblicken wollen, genügt es die Werte

$$\Delta\Delta\tilde{\omega} = \Delta r \frac{d}{dr}(\Delta\tilde{\omega}) \tag{16}$$

zu untersuchen, die durch die Substitution

$$r = r + \varrho'(r)\Delta r$$

aus (15) hervorgehen.

Aber diese Substitution unterliegt zunächst noch starken, vom physikalischen Standpunkt aus notwendigen Einschränkungen. Zunächst muß das ds^2 für $r \to \infty$ in das ds^2 der speziellen Relativitätstheorie übergehen, also $\varrho \to r$, $\varrho' \to 1$ gelten, woraus der Ansatz folgt:

$$\varrho = r + m + \frac{b}{r} + \cdots$$

Aber auch m ist beschränkt. Denn in den Koordinaten, in denen wir beobachten, gilt jedenfalls in erster Näherung die Newtonsche Theorie, d. h. es soll in erster Näherung sein:

$$1 - \frac{\alpha}{\varrho} = 1 - \frac{\alpha}{r}.$$

Daher muß m von der Größenordnung α sein. Somit sind von allen Transformationen des Radiusvektors nur solche physikalisch möglich, die

$$\varrho = r + q\alpha + \cdots$$

bzw.

$$\Delta r = q\alpha$$

ansetzen, wobei α natürlich die Größenordnung des zweiten Gliedes rechts andeuten soll.

Um zu (16) zu kommen, werden wir ansetzen können: Nach (13)

$$\Delta u = -\frac{\alpha}{4r^2}\Delta r = -q\frac{\alpha^2}{4r^2},$$

also nach (14a)

$$\Delta e_3 = -\frac{q\alpha^2}{4r_{\min}^2},$$

$$\Delta e_2 = -\frac{q\alpha^2}{4r_{\max}^2}.$$

Nach (14)

$$\Delta e_1 = -\Delta e_2 - \Delta e_3 = \frac{q\alpha^2}{4}\left(\frac{1}{r_{\max}^2} + \frac{1}{r_{\min}^2}\right).$$

Das Legendresche Normalintegral K [Formel (15)] läßt sich bekanntlich entwickeln als:

$$K = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} + \frac{1}{2}k^2\int_0^1 \frac{x^2\,dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{8}k^2.$$

Also ist

$$\Delta k = \frac{\pi}{8}\Delta k^2 = \frac{\pi}{8}\Delta\left(\frac{e_3-e_2}{e_1-e_2}\right) = \frac{\pi}{8}\frac{(e_1-e_2)(\Delta e_3-\Delta e_2)-(e_3-e_2)(\Delta e_1-\Delta e_2)}{(e_1-e_2)^2}.$$

Schließlich ist:

$$\Delta\frac{1}{\sqrt{e_1-e_2}} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta e_1-\Delta e_2}{\sqrt{(e_1-e_2)^3}}.$$

Als Zahlenwerte stehen uns für den Merkur zur Verfügung:

$$r_{\max} \sim 7\,.\,10^7\ \text{km}, \qquad r_{\min} \sim 5\,.\,10^7\ \text{km}, \qquad \alpha \sim 3\ \text{km}.$$

Daher ist:

$$e_3 - e_2 \sim \frac{1}{2}\,10^{-8}, \qquad \Delta e_3 - \Delta e_2 \sim -\frac{q}{2}\,10^{-15},$$

$$e_1 - e_2 \sim \frac{1}{4}, \qquad \Delta e_1 - \Delta e_2 \sim \frac{q}{5}\,10^{-14},$$

$$\frac{1}{\sqrt{e_1-e_2}} \sim 2.$$

Wir erhalten also:

$$\Delta\Delta\tilde{\omega} \sim q\left[-\frac{4\pi}{5}\,10^{-14} + \pi\,10^{-15} + 10^{-22}(\cdots)\right]. \qquad (17)$$

Da aber die jährliche Perihelvorrückung von der Größenordnung 10^{-7} ist, bedeutet (17), daß in zweiter Näherung der Wert der Perihel-

bewegung, wie sie aus der Einsteinschen Theorie errechnet werden kann, von der verwendeten Substitution $\varrho = r + q\alpha$ abhängig ist.

8. Folgerungen aus der Tatsache, daß die Einsteinsche Perihelformel in zweiter Näherung nicht invariant ist. Mit dem Resultat des vorigen Paragraphen verschwindet die prinzipielle Beweiskraft eines irgendwie herausgegriffenen Wertes für die Einsteinsche Gravitationstheorie; umgekehrt, aber die Richtigkeit dieser Theorie schon vorausgesetzt, kann die Übereinstimmung eines solchen Wertes mit der Erfahrung ein wichtiges Stück für die Bestimmung des ds^2 unseres Beobachtungsraumes sein.

Die Übereinstimmung der Werte aus der Einsteinschen und der de Sitterschen Lösung erweist sich als Näherungsresultat, das in zweiter Näherung nicht mehr gilt.

Die Übereinstimmung der Theorie mit den Beobachtungen im Planetenraum hängt also davon ab, ob die Perihelverschiebung des Merkur wirklich gerade 43″ ist; eine Verschiebung von 29″ z. B., wie sie Grossmann, l. c., aus den Beobachtungen errechnet hat, könnte aus den Einsteinschen Feldgleichungen nicht abgeleitet werden. Denn Formel (17) zeigt, daß zur Erklärung dieser Verschiebung ein so außerordentlich großes q anzunehmen wäre, daß damit an anderer Stelle, z. B. vielleicht beim Keplerschen Gesetz, die Übereinstimmung mit der Erfahrung durchbrochen würde. Die einmalige Festsetzung des Maßstabes auf dem Radiusvektor muß aber natürlich alle Erscheinungen bei allen Planeten des Sonnensystems erklären können [1]).

Abgesehen also von der Frage, ob nicht überhaupt erst die ganzen Bewegungen des Planetensystems nichteuklidisch durchgerechnet werden müßten [1]), kann auch die Perihelbewegung des Merkur beim jetzigen Stand unserer Beobachtungsgenauigkeit kein Argument für oder gegen die Einsteinsche Gravitationstheorie sein.

Ich danke schließlich Herrn Prof. Kottler für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Dr. Zerner für seine Ratschläge bei der Ausführung.

[1]) Painlevé, C. R. **173**, 884 ff., 1921.

Über die kurzwelligen Schwingungen von Quecksilberdampf enthaltenden Elektronenröhren [1]).

Von N. Kapzov in Moskau.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Es werden die kurzwelligen elektrischen Schwingungen untersucht, die in den Schaltungen von Barkhausen und Kurz, sowie von Gill und Morell, in einer Elektronenröhre bei Anwesenheit von Quecksilberdampf entstehen. Kontrollversuche an mit der Pumpe verbundenen, durch flüssige Luft gekühlten Röhren sind ausgeführt worden. Besondere Röhren verschiedener Anoden- und Gitterdurchmesser sind gebaut worden. Der Bereich der Versuchsbedingungen, bei denen die Schwingungen entstehen, und das Vorhandensein von Schwingungen verschiedener Art werden festgestellt. Es wird die Abhängigkeit der Wellenlänge λ von dem Dampfdruck p, der Gitterspannung E_g, dem Emissionsstrom Jc und der Schaltungsart untersucht. (λt)-Kurven-Scharen, bei denen die anderen Faktoren als Parameter dienen, werden aufgezeichnet. Die beobachteten Wellenlängen sind um etwa 20 bis 30 Proz. kleiner als die nach der Formel von Scheibe für die betreffenden Röhren berechneten. Dieser Umstand und der Verlauf der λt-Kurven lassen sich qualitativ durch die Wirkung der positiven Raumladung, die sich in der Umgebung des Gitters bildet, sowie durch die Berücksichtigung der negativen Raumladung in der Umgebung des Glühfadens erklären.

I. Einleitung. Seitdem Barkhausen und Kurz [2]) gezeigt haben, daß man mittels einer zylindrischen Elektronenröhre kurzwellige elektrische Schwingungen erzeugen kann, wenn das Gitter eine hohe positive Spannung besitzt, während die Anode die Spannung Null oder eine negative Spannung hat, sind mehrere Arbeiten erschienen, in denen entweder die nach der Methode von Barkhausen und Kurz hergestellten Schwingungen zur Lösung verschiedener experimentellen Aufgaben verwandt [3]), oder die Ursachen und Bedingungen der Entstehung dieser Schwingungen untersucht worden sind [4]). Die Ergebnisse dieser Arbeiten enthalten manche Widersprüche. So ist die theoretische Deutung der Schwingungen, die Gill

[1]) Eine vorläufige Mitteilung über die in vorliegender Arbeit beschriebenen Erscheinungen wurde auf dem IV. Russischen Physikertag — Leningrad, September 1924 — vorgetragen.

[2]) H. Barkhausen und K. Kurz, Phys. ZS. **21**, 1, 1920.

[3]) L. Bergmann, Ann. d. Phys. **67**, 13, 1922; Cl. Schaefer und J. Merzkirch, ZS. f. Phys. **13**, 173, 1923; Cl. Schaefer und K. Wilmsen, ZS. f. Phys. **24**, 345, 1924; R. Bock, ZS. f. Phys. **31**, 534, 1925.

[4]) E. W. B. Gill and J. H. Morell, Phil. Mag. **44**, 161, 1922 [deutsch: Jahrb. d. drahtl. Telegr. **21**, 33, 1923] und Phil. Mag. **49**, 369, 1925; L. L. Nettleton, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 353, 1922 — refer. Jahrb. d. drahtl. Telegr. **21**, 359, 1923; Silintenkewitsch, Telegrafia i Telefonia bes Provodow (russisch) Nr. 18, S. 18, 1923; G. Breit, Journ. Franklin Inst. **197**, 355, 1924; A. Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, 54, 1924.

und Morell gegeben haben, von den Ansichten von Barkhausen und Kurz gründlich verschieden. In engem Zusammenhang mit dieser Deutung behaupten Gill und Morell, daß mit ein und derselben Röhre und denselben Spannungen an den Elektroden Schwingungen verschiedener Wellenlänge durch Veränderung des außerhalb der Röhre befindlichen schwingenden Systems erzeugt werden können, während nach Barkhausen und Kurz und nach Scheibe die Wellenlänge allein von der inneren Beschaffenheit der Röhre und den angelegten Spannungen abhängt und von den Zuleitungsdrähten, Antennen und anderen Einzelheiten der Schaltung gänzlich unabhängig ist. Ein anderer krasser Widerspruch ist folgender: nach den Angaben Nettletons erzeugte seine Röhre nur dann kurzwellige Schwingungen, wenn der Druck der Restgase in der Röhre nicht unter $5 . 10^{-5}$ mm Hg sank. Scheibe aber behauptet auf Grund sorgfältiger Druckmessungen, daß bei seinen Versuchen der Druck der Restgase bei der Erzeugung der Schwingungen etwa $1 . 10^{-5}$ mm Hg betrug.

Daß der Gasinhalt einer Röhre einen starken Einfluß auf die Schwingungen haben muß, wenn auch der Gasinhalt nicht unbedingt die Ursache der Schwingungen zu sein braucht, wie es Nettleton meint, war einleuchtend. Es war auch sehr plausibel, daß manche Einzelerscheinungen, die in verschiedenen Arbeiten erwähnt sind, sowie eine gewisse Unregelmäßigkeit, die bei der Erzeugung von Schwingungen mit Röhren verschiedener Herkunft im hiesigen Laboratorium beobachtet wurde, durch einen verschieden großen oder veränderlichen Druck der Restgase erklärt werden können. Auf Grund dieser Überlegungen wurde die vorliegende Untersuchung über den Einfluß von Quecksilberdampf auf die Entstehung der Schwingungen vorgenommen, und zwar bei Benutzung der Schaltung von Barkhausen und Kurz, sowie auch der von Gill und Morell, während ein vor kurzem erschienener Aufsatz von Fr. Grechowa[1]) sich mit derselben Frage bezüglich der von ihr benutzten Schaltung beschäftigt[2]).

Vorversuche. Die ersten Versuche zeigten, daß die ganze Erscheinung der Schwingungen bei Anwesenheit von Hg-Dampf einen ziemlich komplizierten Charakter hat und daß die Schwingungen in verschiedene Typen zerfallen, von denen einige restlos beim Einfrieren des Hg-Dampfes,

---

[1]) M. T. Grechowa, ZS. f. Phys. **35**, 59, 1925.

[2]) Teilweise verdankt diese Untersuchung ihre Entstehung dem Umstande, daß sehr kleine Röhren, die vom Verfasser für die Erzeugung sehr kurzer Schwingungen hergestellt waren, hartnäckig nicht schwingen wollten.

d. h. bei Kühlung der Röhre mit einer Kohlensäureschnee-Äthermischung oder mit flüssiger Luft, verschwinden, andere aber trotz sorgfältiger Entgasung und Kühlung bestehen bleiben, daß also für den einen Typ die Behauptung Nettletons, für den anderen die Behauptung Scheibes richtig ist. Es zeigte sich auch, daß bei Anwesenheit von Hg-Dampf Schwingungen bei viel niedrigeren Gitterspannungen zu erhalten sind. Und zwar setzten sie ausnahmslos ein, wenn bei Steigerung der Gitterspannung der Punkt der Charakteristik erreicht wurde, in welchem letztere wegen der Zerstreuung der negativen Raumladung durch die Hg-Ionen steil aufwärts läuft.

II. Die Apparatur. Die angewandten Röhren hatten alle zylindrische Anode und ein zylindrisches Gitter. Es wurden russische Verstärkungsröhren (Typ Bogoslowsky), hauptsächlich aber im hiesigen Laboratorium besonders für diese Arbeit vom Verfasser gebaute Röhren benutzt. Nähere Angaben über die Dimensionen der für die Versuche verwandten Röhren sind in Tabelle 1 zu finden. Die letzte Spalte der Tabelle gibt die Länge der Zuleitungsdrähte im Innern der Röhre: von der Anode bis zur Austrittsstelle, Punkt a (Fig. 2), an.

Tabelle 1.

Nummer der Röhre	Durchm. des Glühfadens $2r_0$ cm	Durchm. des Gitters $2r_g$ cm	Durchm. des Anod.-Zyl. $2r_a$ cm	Länge des Anod.-Zyl. d cm	Länge der inneren Zuleit.-Drähte k cm	
13	0,012	0,25	0,7	1,4	9	
14	0,012	0,25	0,5	1,4	8	
15	0,012	0,20	0,35	1,1	7	
19	0,012	0,25	0,5	1,4	7	
20	0,005	0,4	0,95	1,5	$8^1/_2$	Bogoslowsky-Röhren
21	0,0085	0,4	0,95	1,5	$8^1/_2$	
24	0,012	0,6	1,4	2,2	9	
25	0,012	0,6	1,25	2,2	$7^1/_2$	
27	0,012	0,6	1,15	2,2	10	
28	0,012	0,75	1,75	2,2	$11^1/_2$	

Röhren 20 und 21 (Verstärkungsröhren) hatten ein Gitter aus spiralförmig gewundenem Nickeldraht, etwa 0,2 mm Durchmesser. In den übrigen Röhren bestand das Gitter aus einem zylindrischen, maschenartig geflochtenen Netz aus Molybdändraht, 0,1 mm Durchmesser bei Nr. 13, 14, 15, 19 und 0,18 mm Durchmesser bei Nr. 24, 25, 27 und 28. Das flüssige Quecksilber befand sich in einem Seitenansatz A der Röhre (Fig. 1) und wurde erst nach dem Entgasen der Glasteile (Ofen 450°) durch Überdestillieren des Hg aus dem Ansatz B eingeführt, wonach

Ansatz B nebst Röhrchen r abgeschmolzen wurde. Während der üblichen Entgasung der Anode und des Gitters durch Elektronenbombardement (bei höchstmöglicher Heizung des Glühfadens und 500 Volt Anoden- bzw. Gitterspannung) war der Ansatz A in eine Kohlensäureschnee-Äther-Kältemischung dauernd eingetaucht. Die Entgasung wurde als beendigt angesehen, wenn das Mac Leodsche Manometer bei einer zehnfachen Belastung der Elektroden im Vergleich zu den Betriebsbedingungen „Klebvakuum" zeigte.

Während der Messungen wurde die ganze Röhre in einen Behälter mit Wasser eingetaucht, so daß nur das Ende des Röhrenkolbens, wo die Zuleitungen heraustraten, aus dem Wasser hervorragte. Diese Art, die

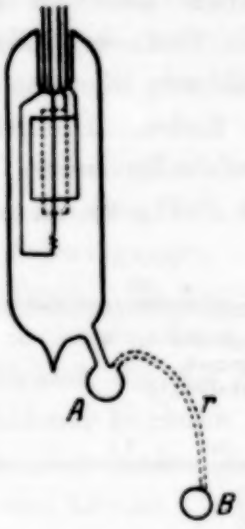


Fig. 1.

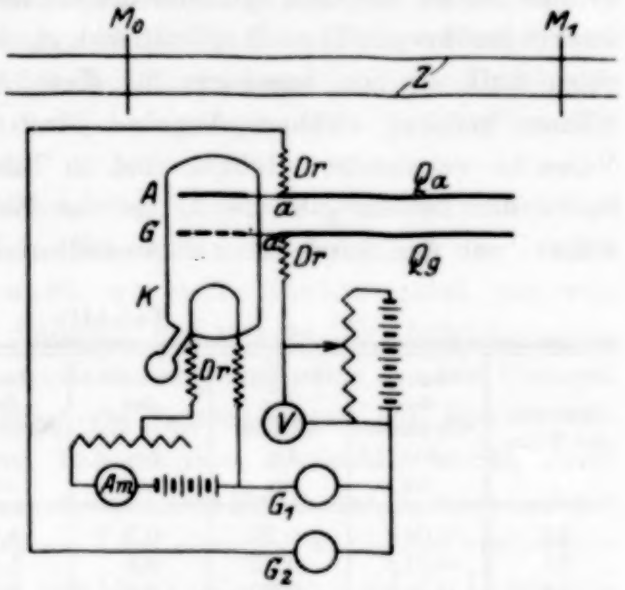


Fig. 2.

Temperatur des flüssigen Quecksilbers zu regulieren, erwies sich als vorteilhafter gegenüber dem Kühlen des Ansatzes A allein, weil im letzteren Falle beim Übergang von höheren zu niedrigeren Beobachtungstemperaturen sich das Hg teilweise auf den Wänden der Röhre außerhalb A kondensierte und in den nächstfolgenden Versuchen diese Wände eine andere Temperatur als A hatten, wodurch der Hg-Dampfdruck nicht mehr der bei A gemessenen Temperatur entsprach und die Beobachtungsresultate viel unregelmäßiger wurden.

Die Röhren wurden ohne Sockel gebraucht, um die einfachsten Bedingungen und die kurzmöglichsten Zuleitungsdrähte zu haben. Die gebrauchten Schaltungsschemata sind in Fig. 2 und 3 wiedergegeben. Die Schaltungen II, III und IV (Fig. 3) sind durch dieselben Batterien

Potentiometer, Zuleitungsdrähte usw. wie Schaltung I (Fig. 2) ergänzt zu denken. Die Schaltung I entspricht dem Schaltungsschema von Barkhausen und Kurz und von Scheibe, Schaltung IV der von Gill und Morell. In den Vorversuchen war in die Schaltung noch ein zweites Potentiometer eingefügt, welches die Spannung E_a der Anode von minus einigen Volt bis plus einige Volt gegenüber dem negativen Ende des Glühfadens zu variieren erlaubte. Es zeigte sich dabei, daß eine geringe positive Spannung der Anode einen starken Einfluß auf die Erzeugung von Schwingungen hatte: es wurden z. B. bei einigen Röhren Schwingungen bei solchen übrigen Betriebsbedingungen beobachtet, bei welchen

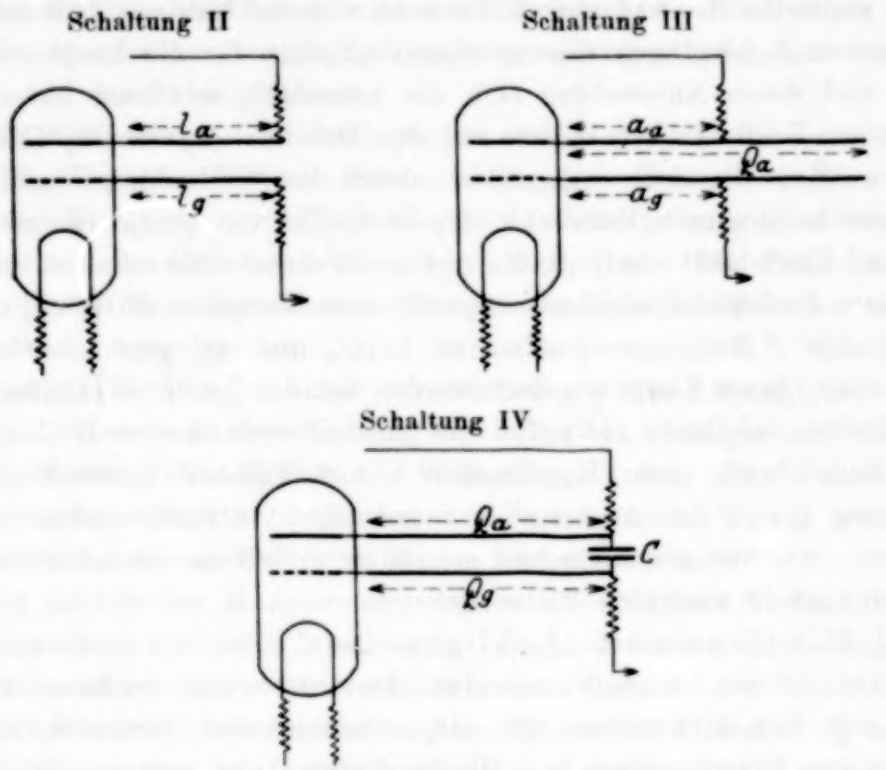


Fig. 3.

sie bei $E_a = 0$ fehlten. Bei den Hauptversuchen aber wurde die Spannung der Anode immer auf Null, d. h. gleich der Spannung des negativen Endes des Glühfadens gehalten, da bei der Kompliziertheit der Erscheinung die Einführung der Anodenspannung als eines neuen veränderlichen Faktors nicht wünschenswert erschien.

Das Galvanometer G_2 diente zur Messung des Anodenstromes J_a, G_1 des gesamten Emissionsstromes J_e. In den Hauptversuchen wurde als G_1 ein Präzisions-Milliamperemeter von Siemens & Halske benutzt, da es darauf ankam, den Emissionsstrom genau konstant zu halten.

Der Heizstrom wurde an einem Normal-Millivoltamperemeter von Hartmann & Braun, 1 Skalenteil bei benutztem Nebenschluß 0,002 Amp., abgelesen. Als Voltmeter V diente ein Normal-Millivoltmeter von Hartmann & Braun mit Vorschaltwiderstand. An V wurde der Spannungsunterschied zwischen Gitter und negativem Ende des Glühfadens E_g abgelesen. Dieses E_g ist in vorliegender Arbeit ohne Korrektion auf den Spannungsabfall längst Glühdraht (4 bis 6 Volt Spannungsabfall in einzelnen Fällen), Kontaktpotential usw. angegeben, da es auf den absoluten Wert der Gitterspannung nicht ankam, sondern nur auf dessen Änderungen. Dr sind Drosseln (Spule etwa 8,5 mm Durchmesser, eine Schicht etwa 180 Windungen 0,5 mm dicken isolierten Kupferdrahtes), die nach den im hiesigen Laboratorium gewonnenen Erfahrungen eine genügende Sperre für die kurzen Wellen bilden und deren Anwendung sich als notwendig erwiesen hat. Z ist ein System Lecherscher Drähte mit den Brücken M_0 und M_1 (Messingscheiben 18 cm Durchmesser), mittels deren die Wellenlänge in üblicher Weise bestimmt wurde. Parallel zu M_1 ist ein Thermoelement (Konstantandraht und Eisendraht von je 0,02 mm Durchmesser) eingeschaltet, welches mit einem Drehspul-Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun, (1 Skt. etwa $1 \cdot 10^{-8}$ Amp.) verbunden ist. Q_a und Q_g sind abnehmbare „Antennen", deren Länge variiert werden kann. In der Gillschen und Morellschen Schaltung (IV) sind die parallel verlaufenden Drähte Q an ihrem Ende durch einen Kondensator C von 0,25 mF verbunden. Die Entfernung $Q - Z$ konnte bei allen Schaltungen variiert werden, um die Kopplung zwischen primärem und sekundärem System der Intensität der Schwingungen in einzelnen Fällen anzupassen.

III. Die Versuche. 1. Allgemeines. Bei der Spannung der Anode Null ist das Vorhandensein eines Anodenstromes, der dasselbe Vorzeichen wie der Gitterstrom hat, ein entscheidendes Merkmal für das Bestehen von Schwingungen [1]). Dieses Merkmal ist weit empfindlicher als die Beobachtung der Schwingungen, die in den Lecherschen Drähten induziert werden. Ein Teil der Versuche bestand demnach in der Aufnahme der $J_a E_g$-Charakteristik unter verschiedenen Bedingungen. Dabei wurde in allen Fällen auch die $J_e E_g$-Charakteristik aufgenommen. Diese Beobachtungen lieferten Angaben über den Bereich der (E_g, t) Bedingungen, unter welchen die Schwingungen bei gegebener Schaltung auftreten. Der Vergleich dieser Beobachtungen mit den Wellenlängenbestimmungen erlaubte die Einteilung der Schwingungen in verschiedene Typen. Es erwies

[1]) Siehe schon H. Barkhausen und K. Kurz, l. c., S. 1.

sich, daß einzelnen „Buckeln“ der $J_a E_g$-Kurve eine bestimmte, wenn auch mit den übrigen Bedingungen veränderliche Wellenlänge entsprach.

Um sicher zu sein, daß keine anderen in der Röhre möglicherweise vorhandenen Gasreste als Hg-Dampf die beobachteten Erscheinungen hervorriefen oder beeinflußten, wurden Kontrollversuche mit Röhren, die von der Pumpe nicht abgeschmolzen waren, vorgenommen. Es wurden dazu die Röhren Nr. 19 und 21 benutzt: vor jeder Beobachtungsreihe wurden die Elektroden neu entgast. Die Resultate ergaben sich als genau dieselben, wie nach dem Abschmelzen der Röhren. Ein anderes Merkmal für das Fehlen fremder Gase bot der Verlauf der Charakteristik $J_e E_g$ bei Kühlung des Ansatzes A mit flüssiger Luft, dabei wurde jedesmal alles Quecksilber sorgfältig durch vorsichtiges Erwärmen von den Glaswänden der Röhre entfernt.

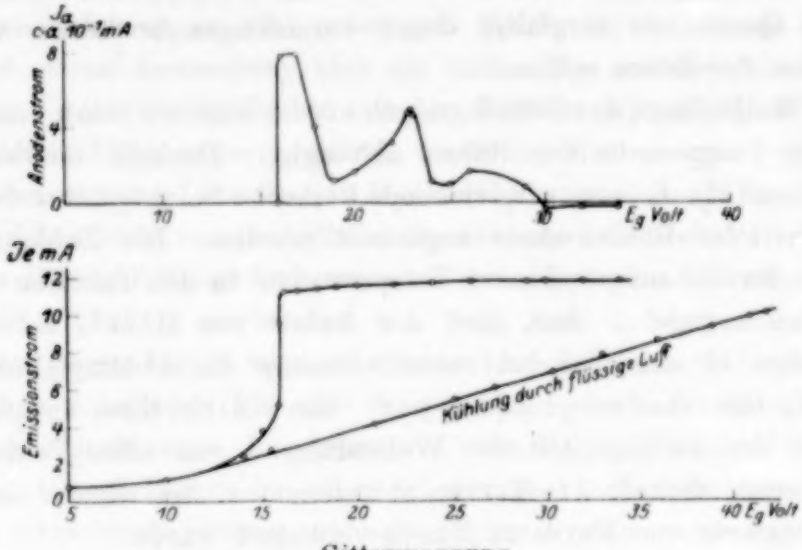
Die Wellenlänge der Schwingungen erwies sich als stark vom Druck p des Hg-Dampfes in der Röhre abhängig. Deshalb mußten beim Variieren von E_g, J_e usw. vergleichende Versuche bei möglichst derselben Temperatur t der Röhrenwände angestellt werden. Die Zahlenangaben von p, die für die entsprechenden Temperaturen in den Tabellen und bei den Kurven angegeben sind, sind der Arbeit von Hill[1]) entnommen. Ferner zeigte es sich, daß bei verschiedenen p die Abhängigkeit des λ von E_g, J_e usw. eine verschiedene war. Um ein richtiges und anschauliches Bild der Abhängigkeit der Wellenlänge λ von allen Faktoren zu haben, wurden deshalb λt-Kurven aufgenommen, bei denen einer der übrigen Faktoren von Kurve zu Kurve verändert wurde.

Die Schärfe der Maxima, der steilere oder flachere Verlauf der Resonanzkurven im System $L L$ war unter verschiedenen Betriebsbedingungen ein und derselben Röhre ein verschiedener. Besonders verflachten sich die Resonanzkurven bei Annäherung an die Stellen kleinster J_a und bei Betriebsbedingungen, unter welchen die Röhre „aufleuchtete“ (siehe weiter unten).

2. Der Bereich der Schwingungen. Wie erwähnt, entstehen die Schwingungen noch vor dem Erreichen des Sättigungsstromes im Punkte der Charakteristik $J_e E_g$, wo letztere steil emporsteigt. Diesem Anstieg entspricht auch ein steiler Anstieg der $J_a E_g$-Kurve. Als Beispiele mögen die Kurven der Fig. 4 dienen. Dem ersten „Buckel“ (a) folgt nach Überschreiten eines Minimums ein zweiter Buckel (b). Die Wellenlänge, welche den Punkten des Buckels (b) entspricht, ist ungefähr (aber nicht

[1]) Ch. F. Hill, Phys. Rev. **20**, 259, 1922.

genau) halb so kurz wie die Wellenlänge, welche dem ersten Buckel (*a*) entspricht. Die Entstehung dieser „kurzen Wellen" hängt in starkem Maße von den äußeren Schaltungsbedingungen ab. Bei der Röhre Nr. 21 gelang es, bei gleichen sonstigen Bedingungen die „lange Welle" oder die „kurze Welle" durch die bloße Veränderung der Längen l_a, l_g in der Schaltung II (Fig. 3) hervorzurufen. Im Übergangsfalle konnte man sogar gleichzeitig beide hierauf bezüglichen Maxima im System *Z*, wenn auch schwach ausgeprägt, auffinden. Bei einigen Röhren und Schaltungen fehlte der Buckel (*b*); aber jedesmal, wenn er da war, war die entsprechende Wellenlänge viel kürzer als beim Buckel (*a*).

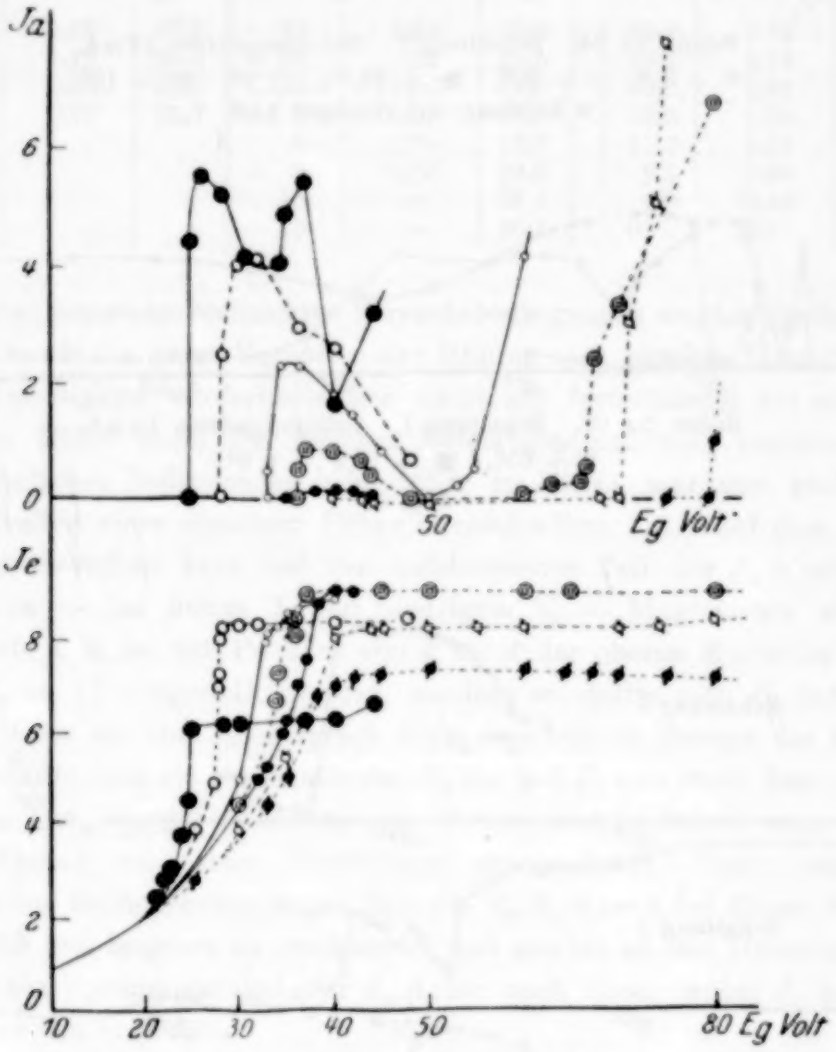


Röhre Nr. 24, Schaltung I, $t = +23^0$ C, $p = 2{,}24 \cdot 10^{-3}$ mm Hg.

Fig. 4.

Bei Erhöhung des Dampfdruckes (der Temperatur) verschoben sich der Anfang des ersten Buckels und das Minimum — eventuell die Einsattelung zwischen dem ersten und zweiten — nach der Seite kleinerer E_g. Die Breite des Buckels (*a*) wurde dabei immer kleiner, bis er schließlich verschwand. Bei Erniedrigung von *t* wurden die Schwingungen schwächer, das Maximum von J_a wurde kleiner und schließlich — Röhren mit kleinem Gitter- und Anodendurchmesser — verschwand der Buckel (*a*) durch Abflachung bei einer Temperatur nicht weit von 0°. Bei Röhren mit größerem Durchmesser von Gitter und Anode ließen sich die Schwingungen bis zu tieferen Temperaturen verfolgen, so daß das Verschwinden des Buckels außerhalb des Beobachtungsbereiches lag. Die kleinste der untersuchten Röhren Nr. 15 zeigte Schwingungen nur von

$+ 22^0$ C und höher an und dann auch nur bei starkem Heizen. Einige der J_a E_g-Kurven sind als Beispiel in den Fig. 5 und 6 dargestellt. In Tabelle 2 sind für einige Röhren die kleinsten Spannungen von E_g angegeben, bei denen die Schwingungen bei bestimmten Temperaturen einsetzten.

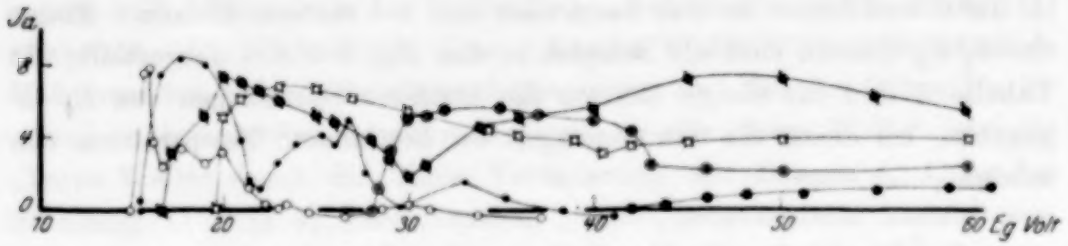


Röhre Nr. 13, Schaltung I.

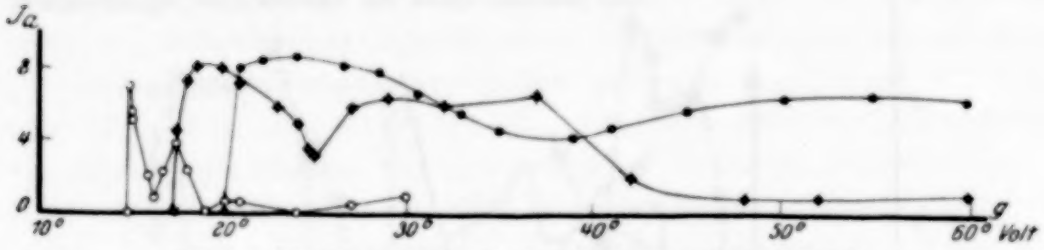
● $+ 18^0$ C, ○ $+ 17^0$, ◦ $+ 8^0$, ◎ $+ 5^0$, • $+ 3^0$, □ $+ 1^0$, ■ $- 15^0$.

Fig. 5.

Das Bestehen der Schwingungen bei einem gegebenen E_g und veränderlichem t ist aus den J_a t-Kurven ersichtlich, deren einige in Fig. 7 vorgeführt sind. In den J_a t-Kurven haben wir auch einen ersten Buckel, dem das größere λ entspricht, und einen nächstfolgenden mit dem kürzeren λ.

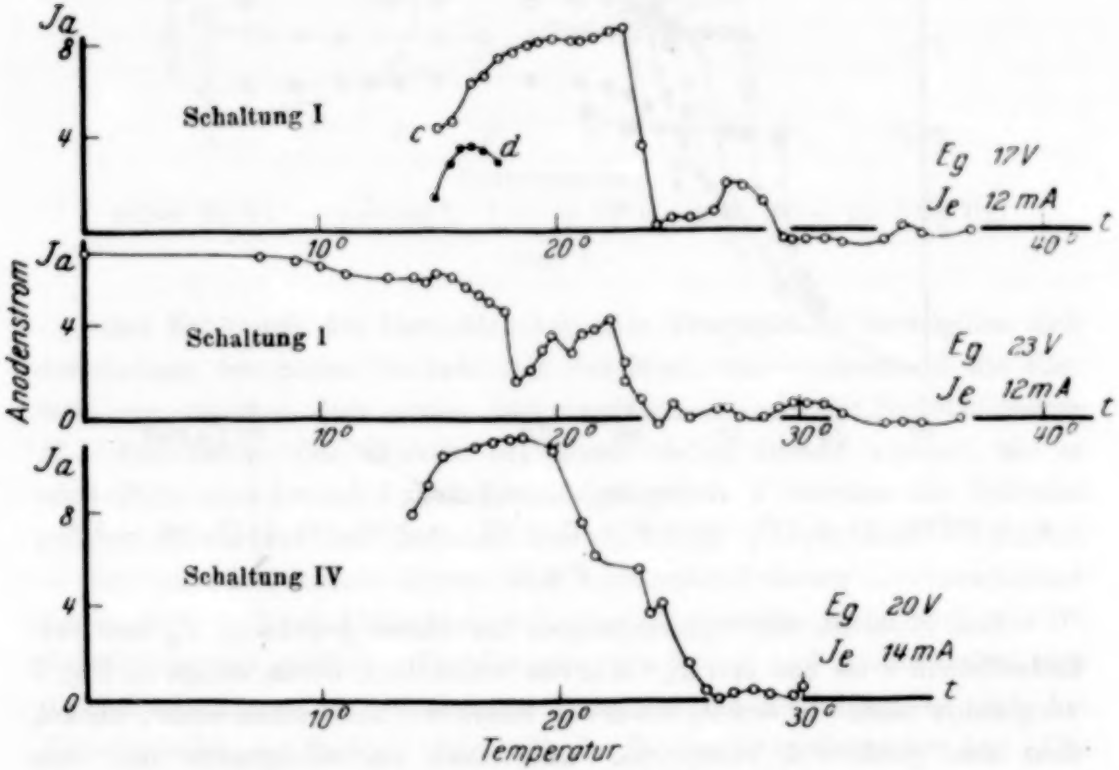


Röhre Nr. 24, Schaltung I, Sättigungsstrom 12 mA.
• + 24°, • + 20°, ■ + 13,4°, □ 0°, ◎ — 13°,
• Kühlung mit flüssiger Luft.



Röhre Nr. 28, Schaltung I. Sättigungsstrom 12 mA.
• + 25°, ■ + 12,9°, • 0°.

Fig. 6.



Röhre Nr. 24. Fig. 7.

Tabelle 2. Schaltung 1.

Röhre Nr. 21			Röhre Nr. 24			Röhre Nr. 28		
	J_e = etwa 20 mA			J_e = 12 mA			J_e = 12 mA	
t °C	p 1.10^{-3} mm Hg	min E_g Volt	t °C	p 1.10^{-3} mm Hg	min E_g Volt	t °C	p 1.10^{-3} mm Hg	min E_g Volt
+ 17,0	1,38	27,8	+ 24	2,34	15,0	+ 25,2	2,74	15,0
+ 15,3	1,19	28,9	+ 20	1,82	15,5	+ 22,2	2,16	15,8
+ 12,7	0,95	30,0	+ 13,4	1,00	17,0	+ 20,0	1,82	16,6
+ 9,9	0,77	31,7	+ 5	0,53	18,0	+ 18,5	1,58	17,4
			0	0,35	19,8	+ 15,0	1,16	18,0
			— 8	0,33	24,0	+ 8,5	0,69	18,8
			— 13	—	28,1	+ 4,0	0,49	19,7
			— 16	—	30,1	0	0,35	20,5

Unter einzelnen bestimmten Versuchsbedingungen zeigten die Schwingungen, sowie das ganze Verhalten der Röhren eine gewisse Unstetigkeit. Diese Unstetigkeit wiederholte sich nicht nur fortwährend bei ein und derselben Röhre unter den gleichen Betriebsbedingungen, sondern auch unter ähnlichen Bedingungen von Röhre zu Röhre, war also nicht der Beschaffenheit einer einzelnen Röhre zuzuschreiben. Als auf eine dieser Unstetigkeitsstellen kann auf den aufsteigenden Teil der J_a t- oder der λ t-Kurven — bei hohem J_e und niedrigem E_g — hingewiesen werden. Es konnte z. B. in den Punkten von c bis d der oberen Kurve in Fig. 7 nicht $E_g = 17$ eingestellt werden, sondern es stellte sich E_g entweder etwas kleiner ein und J_a entsprach dann dem unteren Zweige der Kurve, oder es stellte sich ein etwas höheres E_g ein und J_a entsprach dem oberen Zweige. Die leiseste Berührung des Potentiometers führte zum plötzlichen Sprung von einer Einstellung zur anderen. Unter den entsprechenden Betriebsbedingungen fing die J_a E_g-Kurve bei ihrem Anfang allmählich und langsam zu wachsen an und machte an der Unstetigkeitsstelle einen Sprung parallel der J_a-Achse nach oben, wobei J_a beinahe sein Maximum erreichte.

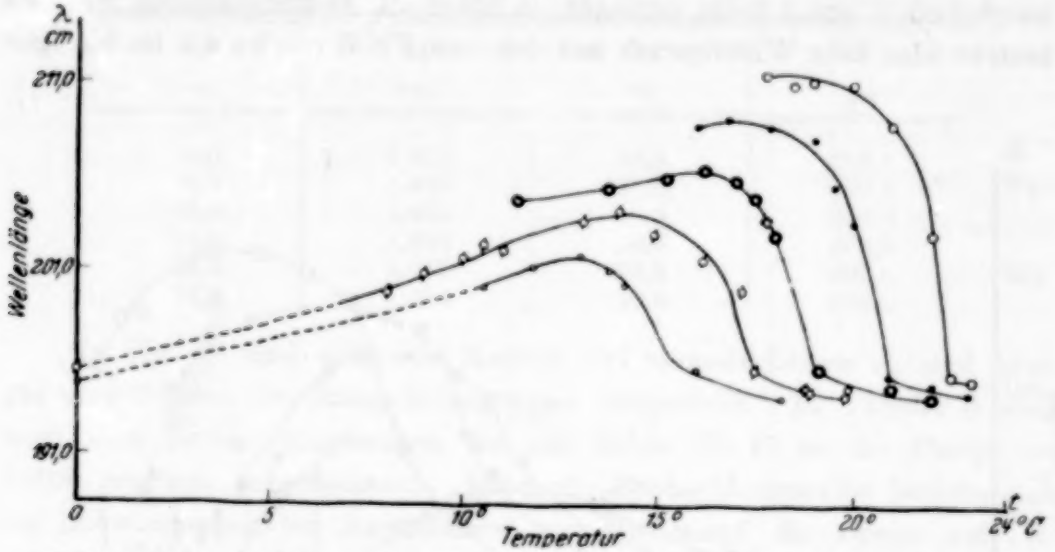
Was die Beziehung zu den gewöhnlichen Schwingungen nach Barkhausen und Kurz in Abwesenheit von Hg-Dampf, die wir der Kürze wegen im folgenden als „B-Schwingungen“ bezeichnen werden, anbetrifft, so zeigte Röhre Nr. 21, gekühlt und mit der Pumpe verbunden, Schwingungen in den Bereichen 36 bis 50 Volt und 110 bis 150 Volt; bei Steigerung des Heizstromes wurde letzterer Schwingungsbereich breiter. Dabei zeigte sich eine andere Abhängigkeit der Wellenlänge von verschiedenen Faktoren als bei Vorhandensein von Hg-Dampf. Die

Schwingungen waren auch viel intensiver. Röhre Nr. 24 zeigte Schwingungen — mit flüssiger Luft gekühlt — von 42 Volt an. Die Intensität dieser Schwingungen war aber sehr gering. Nr. 27 zeigte unter denselben Versuchsbedingungen keine Schwingungen — geprüft bis $E_g = 230$ Volt. Ebenso verhielten sich in einigen Schaltungen bei Kühlung die Röhren Nr. 14 und 19. Die verschiedenen Röhren verhielten sich also gegenüber den B-Schwingungen völlig verschieden, obwohl sie gleiche Erscheinungen beim Vorhandensein von Hg-Dampf zeigten.

Bei Beobachtungen der dem Buckel (a) (Fig. 4) entsprechenden Schwingungen wurden beim Verschieben der Brücke M_1 stets Obertöne gefunden. Die Wellenlänge dieser Obertöne war genau halb so klein wie die Wellenlänge der Grundschwingungen. Das Verhältnis der Intensitäten Oberwelle/Grundwelle hing stark von den Betriebsbedingungen ab und war manchmal sehr gering. Beim Überschreiten des Minimums der $J_a E_g$- oder der $J_a t$-Kurve zeigte sich kein stetiger Übergang zwischen der Wellenlänge der Obertöne und der Wellenlänge der „kurzen Schwingung". Es scheint also kein direkter Zusammenhang zwischen den Obertönen des Wellenbereiches (a) und den Schwingungen des Bereiches (b) zu bestehen.

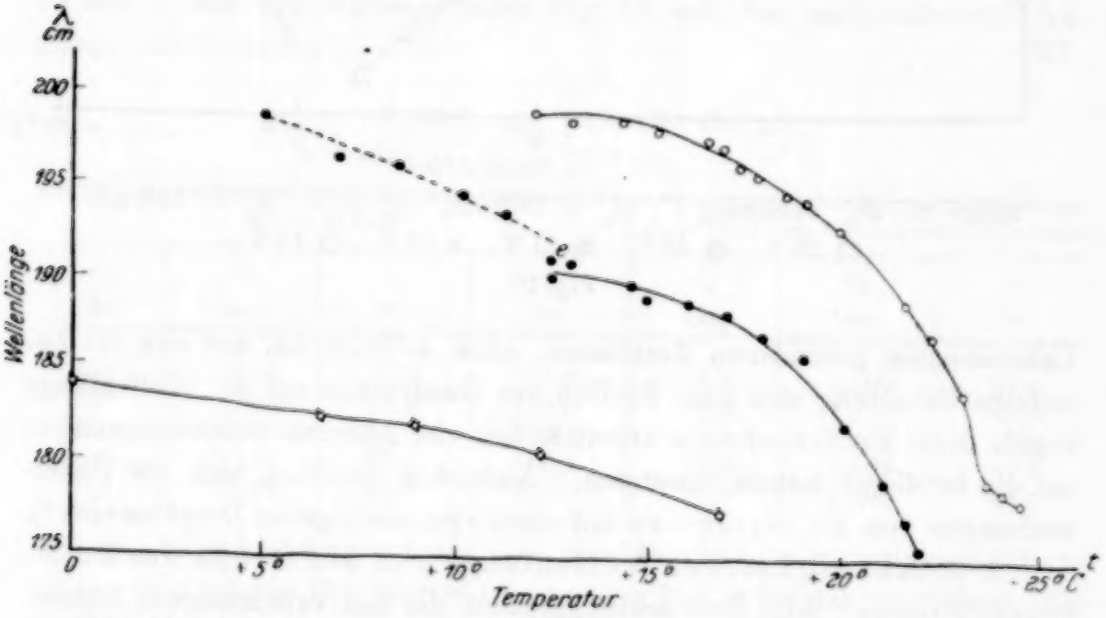
3. Abhängigkeit der Wellenlänge von p. Wenn man im Bereiche des Buckels (a) die Wellenlänge λ mißt und dabei von niederen zu höheren Temperaturen übergeht, so zeigt λ zuerst einen Anstieg, erreicht bei einer gewissen Temperatur einen Maximalwert und fällt dann ziemlich schroff ab. Am rechten Ende der Kurve λt ändert sich λ wieder langsamer, so daß die λt-Kurve im Bereiche von einigen Graden beinahe parallel der t-Achse verläuft (oder manchmal eine Tendenz zu neuem Anstieg zeigt). Als Beispiel sind in den Fig. 8 bis 10 die λt-Kurven der Röhren Nr. 24, 25 und 28 vorgeführt. Als veränderlicher Parameter der einzelnen Kurvenscharen ist E_g gewählt worden. Die größte Intensität der Schwingungen entspricht dem Maximum von J_a. Nach links brechen die Kurven bei niedriger Gitterspannung ab, wenn wir aus dem Bereiche der Schwingungen wegen der niedrigen Temperatur herauskommen, oder der oben erwähnten Unstetigkeitsstelle begegnen. In Fig. 9 entspricht solch einer Unstetigkeitsstelle der Punkt e; hier macht die Kurve einen Knick und zeigt weiter links einen anderen Verlauf. Bei höheren E_g und Röhren mit größeren Gitter- und Anodendurchmessern ließ sich der glatte Verlauf der λt-Kurven bis zur Temperatur 0^0 verfolgen — also bis $p = 0{,}00035$ mm Hg. An der Seite der höheren t

wurden λ t-Kurven entweder wegen der geringen Intensität der Schwingungen bei Annäherung an das Minimum von J_a oder durch das Eintreten des Aufleuchtens (siehe weiter unten) der Röhre abgebrochen. In Fig. 10 haben wir das Beispiel eines Falles, wo das Minimum der J_a t-Kurve erreicht und überschritten war: die dicken gestrichelten Kurven



Röhre Nr. 24, Schaltung I, $Q_a = 18{,}9$ cm, $Q_g = 0$, $J_e = 11{,}9$ mA.
∘ $E_g = 22$ V, ⊂ $E_g = 21$ V, ⊙ $E_g = 20$ V, • $E_g = 19$ V, ∘ $E_g = 18$ V.

Fig. 8.

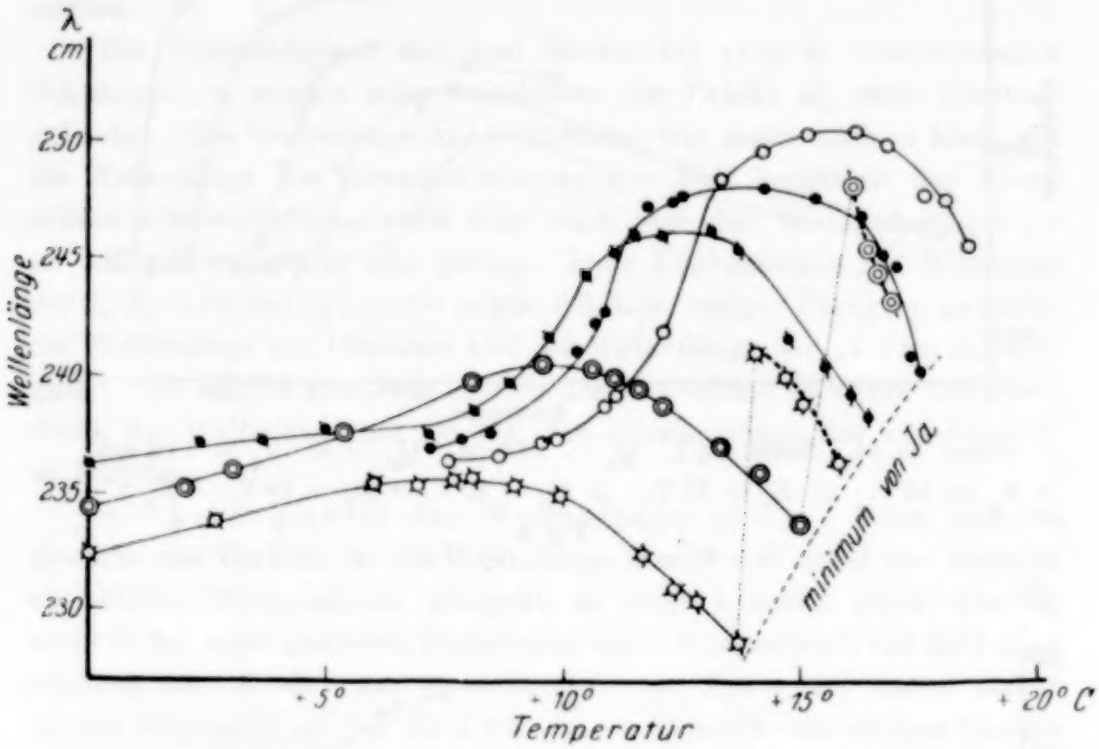


Röhre Nr. 25, Schaltung I, $Q_a = 18{,}9$ cm, $Q_g = 0$, $J_e = 12{,}0$ mA.
∘ $E_g = 19$ V, • $E_g = 21$ V, ○ $E_g = 25$ V.

Fig. 9.

entsprechen der doppelten Wellenlänge der kurzen Welle, die nach Überschreiten des Minimums einsetzte. Bei weiterer Steigerung von t wurden die Maxima im Lecherschen System flach und unbestimmt. Gleichzeitig begann das Aufleuchten.

Wie aus den Kurven der Fig. 8 bis 10 ersichtlich, wird die Abhängigkeit λ von t desto geringer, je höher die Gitterspannung ist. Es besteht also kein Widerspruch mit den von Fr. Grechowa im hiesigen



Röhre Nr. 28, Schaltung I. $Q_a = 18{,}9$ cm, $Q_g = 0$, $J_e = 12{,}0$ mA.
□ 25 V. ◎ 23 V, ■ 21 V, • 20 V, ○ 19 V.

Fig. 10.

Laboratorium gefundenen Resultaten, nach welchen bei der von ihr benutzten Schaltung sich kein Einfluß des Gasdruckes auf die Wellenlänge ergab, denn Fr. Grechowa arbeitete bei viel höheren Gitterspannungen als die in dieser Arbeit benutzten. Außerdem beziehen sich die Untersuchungen von Fr. Grechowa auf einen viel niedrigeren Druckbereich [1]).

4. Abhängigkeit der Wellenlänge von der Größe des Emissionsstromes. Alle Beobachtungsreihen, die mit verschiedenen Röhren und unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen wurden, um die Ab-

[1]) M. T. Grechowa, l. c.

hängigkeit λ von J_e (also auch des Heizstromes J_h) zu bestimmen, zeigten ausnahmslos, daß λ bei höherem J_e kleiner wird. Tabelle 3 gibt ein Beispiel dieser Abhängigkeit bei der Röhre Nr. 24.

Tabelle 3. Röhre Nr. 24.
Schaltung I. $Q_a = 18{,}9$ cm; $Q_g = 0$; $E_g = 20$ Volt.

J_e mA	J_h Amp.	t °C	λ cm
8,0	1,434	16,8	212,4
9,0	1,443	16,6	209,4
10,0	1,455	16,8	207,4
11,0	1,464	16,7	205,2
12,0	1,477	16,9	203,6
14,0	1,494	16,6	198,0

In Fig. 11 sind einige λ t-Kurven bei veränderlichem J_e, und zwar für verschiedene Schaltungsbedingungen dargestellt. In Tabelle 4 sind noch zwei Beobachtungsreihen, die mit Röhre Nr. 21 an der Pumpe erhalten wurden, aufgenommen. Die erste Beobachtungsreihe bezieht sich auf Schwingungen bei Anwesenheit von Hg-Dampf, die zweite auf „B-Schwingungen“. Wie aus der Tabelle ersichtlich, besteht bei ersteren eine viel stärkere Abhängigkeit der Wellenlänge von J_e als bei den B-Schwingungen. Derselbe Schluß folgt auch aus dem Vergleich der Tabelle 3 und der Kurvenscharen Fig. 11 mit den entsprechenden Angaben von Scheibe[1]).

Tabelle 4. Röhre Nr. 21.
Schaltung I. $Q_a = 10{,}9$ cm; $Q_g = 0$.

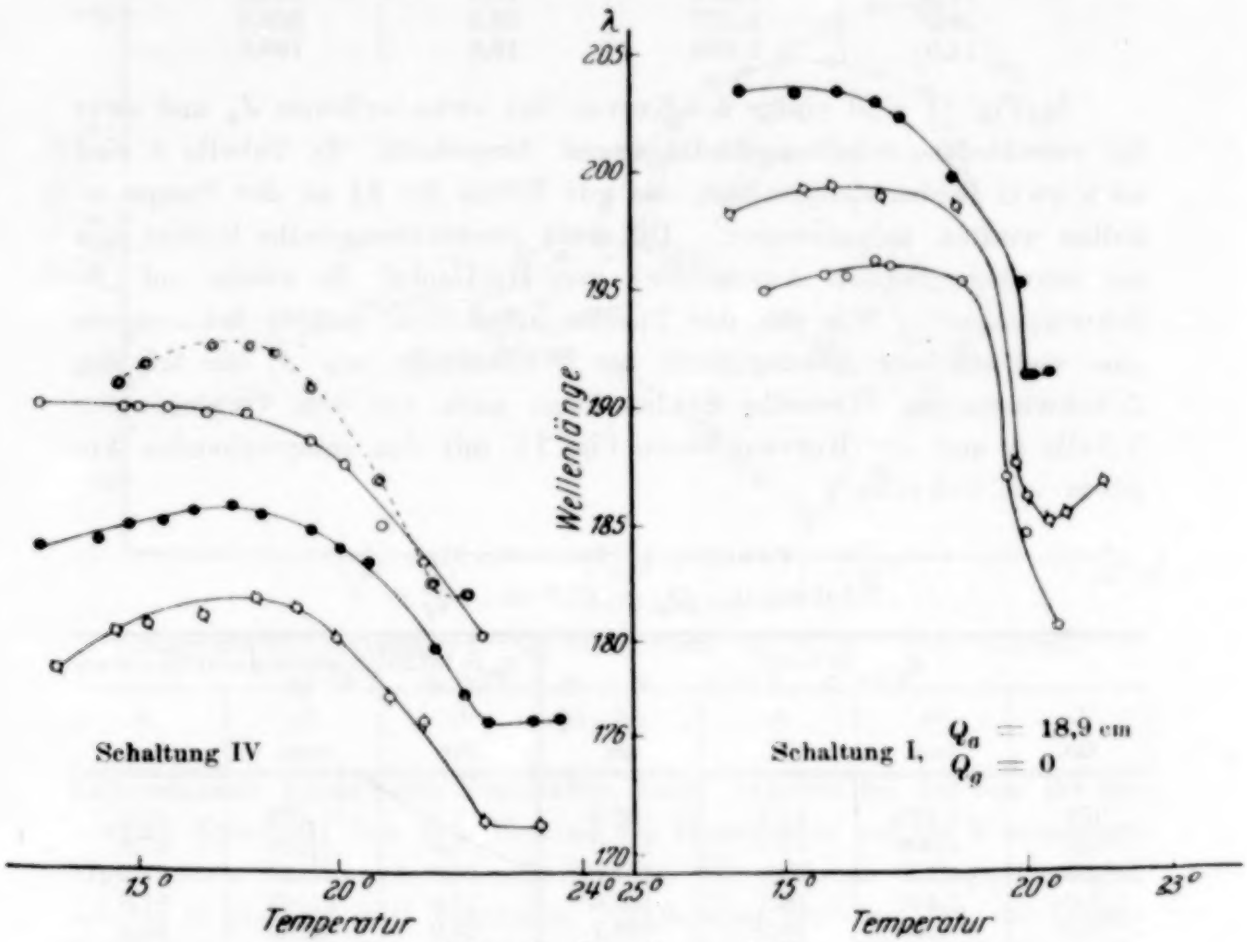
$E_g = 30$ Volt				$E_g = 133{,}2$ Volt, Kühlung mit CO_2 + Äther		
J_e Skt.	J_h Amp.	t °C	λ cm	J_e Skt.	J_h Amp.	λ cm
6,9	1,126	14,7	108,7	6,0	1,109	67,4
5,0	1,003	15,3	113,0	7,0	1,122	67,8
6,9	1,128	15,9	107,8	10,0	1,152	67,9
8,0	1,139	16,1	105,4	12,0	1,167	67,8
6,9	1,126	16,9	107,7	15,0	1,182	66,9

5. Die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Gitterspannung ist aus den Kurvenscharen der Fig. 8 bis 10 ersichtlich. Bei verschiedenen t ändert sich λ verschieden mit E_g. Im Falle der Röhre

[1]) A. Scheibe. Ann. d. Phys. **73**, 72, Fig. 10, 1924.

Nr. 28, wo ein Übereinandergreifen der einzelnen λ t-Kurven stattfindet, ist diese Abhängigkeit sogar recht kompliziert. Tabelle 5 gibt ein Beispiel der Abhängigkeit von λ E_g in einem weiteren Bereiche.

6. Abhängigkeit der Wellenlänge von der Schaltung. Vergleichende Versuche mit der Schaltung I (nach Barkhausen) und der Schaltung IV (nach Gill und Morell) ergaben, daß bei gleicher Länge der Drähte Q_a, Q_g λ in der Schaltung IV kleiner war, wie schon ein Blick auf die Kurven der linken und rechten Seite der Fig. 11 zeigt. Die Abhängigkeit der Wellenlänge von den Längen Q erwies sich auch in beiden Fällen als gänzlich verschieden. Wenn man im Falle der Schaltung I mit $Q_a = 0$ und $Q_g = 0$ beginnt, und zuerst kleine, dann



Röhre Nr. 24, $E_g = 20$ V.

○ $J_e = 14$ mA
● $J_e = 12$ mA
○ $J_e = 10$ mA
} $Q = 18$ cm

○ $J_e = 14$ mA $Q = 30$ cm

○ $J_e = 16$ mA
○ $J_e = 14$ mA
● $J_e = 12$ mA

Fig. 11.

Tabelle 5.

Röhre Nr. 24. Schaltung I. $Q_a = 18{,}9$ cm; $Q_g = 0$; $J_e = 11{,}9$ mA					Rönre Nr. 28. Schaltung I. $Q_a = 18{,}9$ cm; $Q_g = 0$; $J_e = 12{,}0$ mA	
$t = 0^0$		$t =$ etwa 20^0			$t = 0^0$	
E_g Volt	λ cm	E_g Volt	t °C	λ cm	E_g Volt	λ cm
Bereich des „1. Buckels" 20	unstetig	Buckel (a) 17	19,9	213,5	21	236,0
21	195,6	18	19,7	211,6	23	234,2
22	194,8	21	20,0	196,0	25	231,7
23	193,0	22,2	1. Minimum von J_a		30	229,5
25	191,8	Buckel (b) 23	20,0	93,6	35	224,8
28	188,8	24,5	20,1	92,2	38	222,2
32	185,4	26	20,0	91,6		
36	184,2	28	19,8	88,2		
38	183,8	29	20,0	2. Minimum von J_a		
40	Minimum von J_a					
Bereich des „2. Buckels" 42	82,8					
44	81.8					
46	80,7					
48	80,0					
52	78,8					

Tabelle 6. Röhre Nr. 24. Schaltung I. $Q_g = 0$; $J_e = 12$ mA.

Q_a cm	$E_g = 23$ Volt λ	$E_g = 36$ Volt λ	$E_g = 48$ Volt λ
9,8	199,7	190,0	79,7
18,9	199,6	189,6	80,0
31,9	199,6	189,3	80,0

Tabelle 7. Röhre Nr. 28. Schaltung I. $E_g = 19$ Volt; $J_e = 12$ mA.

Q_a cm	Q_g cm	t °C	λ cm	
∥ 18,9	0	16,0	251,8	
∥ 18,9	⊥ 4,1	16,2	252,4	
∥ 18,9	⊥ 11,9	16,1	253,8	Einfluß der
∥ 18,9	⊥ 21,5	15,7	254,8	Veränderung von Q_g
∥ 18,9	⊥ 27,5	16,1	254,8	
∥ 18,9	⊥ 4,1	16,5	252,2	
∥ 18,9	⊥ 21,5	15,5	255,2	
⊥ 18,9	∥ 21,5	16,0	256,2	
⊥ 4,1	∥ 21,5	16,1	255,2	
⊥ 18,9	∥ 21,5	16,0	256,2	Einfluß der
0	∥ 21,5	16,2	254,8	Veränderung von Q_a
⊥ 18,9	∥ 21,5	15,8	255,8	
⊥ 31,6	∥ 21,5	16,0	256,0	
⊥ 25,1	∥ 21,5	16,1	256,2	
⊥ 18,9	∥ 21,5	16,4	256,0	

immer größere „Antennen“ an die Anode oder das Gitter anhängt, so vergrößert sich λ erst ein wenig, um dann in weitem Bereiche konstant zu bleiben. Dabei hatte die Gitterantenne Q_g einen stärkeren Einfluß als die Anodenantenne. Einige Beispiele finden wir in Tabelle 6 und 7. Die Zeichen $\parallel$ und $\perp$ geben an, welche der Antennen parallel den Drähten Z verlief. Wenn beide parallel Z verliefen, wurde das Bild der Schwingungen in den Lecherschen Drähten unscharf.

Das Resultat von Barkhausen und Kurz und von Scheibe, daß λ beim Variieren der Antennenlängen beinahe konstant bleibt, wurde also in der Schaltung I bei allen untersuchten Röhren bestätigt gefunden für Schwingungen in Anwesenheit von Hg-Dampf[1]). Im Gegensatz dazu übte die Länge Q in der Schaltung IV einen starken Einfluß auf die Wellenlänge aus, wie aus Tabelle 8 ersichtlich. Die Angaben von Gill und Morell, daß in dieser Schaltung die Wellenlänge bei gegebenem schwingenden System sich mit der Gitterspannung nicht ändert, bestätigte sich aber nicht, wie Tabelle 9 lehrt.

Tabelle 8. Röhre Nr. 24.
Schaltung IV. $E_g = 20$ Volt; $J_e = 12$ mA.

Q cm	t °C	λ cm
18	17,9	185,4
20	17,7	187,4
22	17,7	190,2
26	17,8	194,2
28	17,6	195,0
30	17,7	195,2
36	17,7	196,8
40	17,9	198,0

Tabelle 9. Röhre Nr. 24.
Schaltung IV. $Q = 18$ cm; $J_e = 12$ mA.

E_g Volt	t °C	λ cm
19	17,1	185,9
20	17,0	185,4
21	17,5	183,8
22	17,6	181,0
23	17,8	178,1
25	18,5	173,6

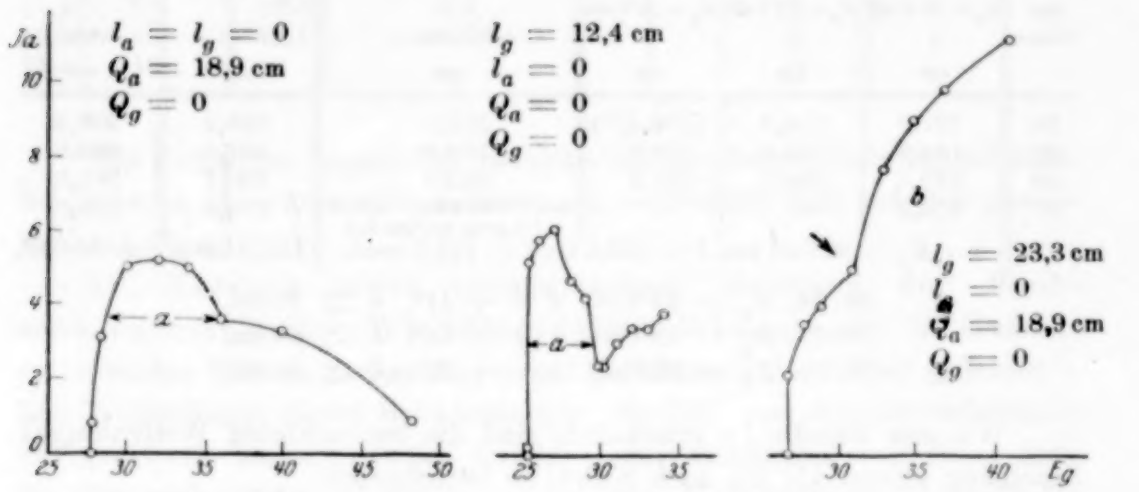
Aus den mit verschiedenen anderen Schaltungen angestellten Versuchen sei nur erwähnt, daß ein Verschieben der Anschlußpunkte der Drosseln längs den Drähten Q_a, Q_g, so daß Schaltung III entstand, einen sehr geringen Einfluß auf die Wellenlänge ausübte, während die Längen l_a, l_g in der Schaltung II, Fig. 3, λ beeinflußten und, wie schon früher erwähnt, für die Entstehung der „kurzen“ oder der „langen Welle“ sich bei Röhre Nr. 21 als maßgebend erwiesen. Als Beispiel dieser Ver-

[1]) Bei „B-Schwingungen“ der Röhre Nr. 21 an der Pumpe änderte sich jedoch λ mit der Antennenlänge: z. B. wurde erhalten bei $E_g = 133{,}2$: $Q_a = 10{,}9$; $\lambda = 66{,}9$: $Q_a = 18{,}9$: $\lambda = 70{,}0$.

hältnisse mögen die Kurven der Fig. 12 dienen, aus denen der Zusammenhang zwischen dem Bestehen des Buckels (*b*), Fig. 4, also der „kurzen Wellen" und der Schaltungsart ersichtlich ist.

Es wurden auch Versuche ausgeführt, um die Frage zu klären, ob die verschiedenen Schaltungsarten einen Einfluß auf die Gestalt der λ t-Kurven ausübten. Solch ein Einfluß zeigte sich auch tatsächlich, wie der Verlauf der Kurven der Fig. 11 lehrt.

Aus allen diesen Beobachtungsresultaten folgt, daß, obwohl in Schaltung I λ von den Antennenlängen beinahe unabhängig ist, die Wellenlänge der untersuchten Schwingungen im großen und ganzen nicht als unabhängig von der Schaltungsart angesehen werden darf und eine strenge Theorie, die das Verhalten der Schwingungen erklären will, nicht den Einfluß des äußeren Schwingungskreises vernachlässigen darf.



Schaltung I **Schaltung II**

$t = 17^0$C, $J_e =$ etwa 15 mA. $t = 20{,}4^0$C. $t = 17{,}5^0$C, $J_e = 15{,}5$ mA.

Fig. 12.

7. Abhängigkeit der Wellenlänge von den inneren Dimensionen der Röhren. Eine einfache Abhängigkeit läßt sich in diesem Falle bei dem komplizierten Einfluß der übrigen Faktoren kaum erwarten. Außerdem ist es ja von vornherein unbekannt, welche Betriebsbedingungen bei verschiedenen Röhren als einander entsprechend zu betrachten sind. In Tabelle 10 sind die Wellenlängen, die mit verschiedenen Röhren erhalten sind, zusammengestellt. Die letzte und die vorletzte Spalte enthalten die nach der Theorie von Scheibe[1]) berech-

[1]) A. Scheibe, l. c.

neten λ-Werte für die Gitterspannungen 25 und 19 Volt. Bei den Röhren Nr. 14, 15 und 19 (Vorversuche) ist die ihnen eigentümliche Wellenlänge durch die Beobachtung der periodischen Änderungen von J_a bei stetiger Änderung der Antennenlänge bestimmt worden [1]). Als Zusammenhang der Wellenlänge mit den inneren Röhrendimensionen ergibt sich, daß die Wellenlänge desto kleiner ist, je kleiner der Gitter- oder Anodendurchmesser, oder je kleiner die beiden zusammen sind. Beim Vergleich der Röhren Nr. 24 und 28, bei denen das Verhältnis r_a/r_g dasselbe ist, erweist sich die Wellenlänge in groben Zügen dem Gitter- oder Anodendurchmesser proportional.

Tabelle 10.

Nr. der Röhre	$t = 0^0$			$E_g = 19$ Volt	$E_g = 25$ Volt	$E_g = 19$ Volt
	$E_g = 25$ Volt λ cm	$E_g = 23$ Volt λ cm	$E_g = 30$ Volt λ cm	λ Maximum cm	λ ber. cm	λ ber. cm
24	191,8	193,0	[185,4] [2])	209,2	266,2	305,4
25	184,2	195,4	174,3	199,0	227,2	260,6
28	232,4	234,2	229,5	250,7	332,7	381,6
27	164,5	—	—	nur abfallender Teil der λt-Kurve vorhanden	196,4	225,3
21	bei $E_g = 30$ Volt von $\lambda = 105{,}4$ bis $\lambda = 113{,}0$ beob.				154,9 für $E_g = 30$ ber.	

Nr. 14, $E_g = 19$ Volt, $t = +11^0$, $\lambda \approx 80$ cm,
Nr. 19, $E_g = 23$ Volt, $t = +14^0$, $\lambda \approx 88$ cm,
Nr. 15, $E_g = 25$ Volt, $t = +28^0$, $\lambda \approx 46$ cm.

Wie aus Tabelle 10 ersichtlich, sind die beobachteten Wellenlängen durchweg kürzer als die nach Scheibe berechneten.

8. Das Aufleuchten der Röhren. Bei allen benutzten Röhren (außer Nr. 24) wurde bei Anlegung einer höheren Gitterspannung im ungekühlten Zustande ein Aufleuchten beobachtet. Dies Aufleuchten ist dem Hg-Dampf zuzuschreiben, da sein Auftreten bei einem gegebenen E_g von dem Hg-Dampfdruck in der Röhre abhing. Je höher die Temperatur des Quecksilbertropfens, desto niedriger war die Aufleuchtspannung. Beim Aufleuchten sank in der Regel der Anodenstrom J_a.

Die Schwingungen verschwanden entweder gänzlich oder die Maxima in dem Lechersystem wurden flach und verhielten sich unregelmäßig. Bei verschiedenen Röhren war der Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Aufleuchtungsgitterspannung ein verschiedener. Mit der Röhre

[1]) Silintenkewitsch, l. c.
[2]) Der Wert in [] bezieht sich auf $E_g = 32$ Volt.

Nr. 24 wurde das Aufleuchten bei den benutzten Temperaturen und Spannungen nicht erreicht. Tabelle 11 enthält Angaben über das Einsetzen des Aufleuchtens bei einigen Röhren.

Tabelle 11.

Röhre Nr. 27		Röhre Nr. 28		Röhre Nr. 25		Röhre Nr. 21	
	$J_e = 12{,}0$ mA		$J_e = 12{,}0$ mA		$J_e = 12{,}0$ mA		$J_e =$ etwa 15,5 mA
t °C	E_g Volt	t °C	E_g Volt	t °C	E_g Volt	t °C	E_g Volt
7	58	9	leuchtet noch	10	43,8	15,0	46,8
8	48		nicht bei 78,2	16	28,5	17,1	42,2
10	35,5	13,0	31	19,8	23,9	20,0	32
12	31,7	15,7	25	27,5	17,0	25,0	24,3
15	25,1	17,5	20			26,5	22,8
17	22,1	18,5	19				
18,5	21	20,0	18,2				
19,5	19	25,1	15,7				
21,4	18						

Das Leuchten begann im Bereiche Gitter–Anode–Zuleitungsdrähte. Bei höheren E_g wurde es intensiver und verbreitete sich auf den ganzen Röhrenkolben.

IV. Versuch einer theoretischen Deutung der Beobachtungsresultate. Whiddington hat Schwingungen in Gasreste enthaltenden Röhren nachgewiesen und hat sie auch theoretisch gedeutet [1]). Die Wellenlänge dieser Schwingungen, die sich aus der Durchlaufszeit der positiven Ionen zwischen Anode–Gitter–Glühfaden berechnen läßt, ist aber viel größer als die in vorliegender Untersuchung beobachteten Wellenlängen. Die Erklärungen, die für das Entstehen von Schwingungen im niedervoltigen Lichtbogen gegeben sind, führen, auf unseren Fall angewandt, auch zu viel größeren Schwingungsperioden und sind also wie die Theorie Whiddingtons hier nicht anwendbar. Die kleine Wellenlänge zeigt, daß wir es mit einem Vorgange zu tun haben, wo die Durchgangszeit der Elektronen maßgebend ist. Die Erscheinung scheint demnach dieselbe, wie in gewöhnlichen „B-Schwingungen“ zu sein, nur daß die Anwesenheit des Hg-Dampfes die Bedingungen stark ändert. Um eine strenge Theorie der beobachteten Erscheinungen aufzustellen, müßten wir also eine erschöpfende Theorie der „B-Schwingungen“ haben. Dies ist leider nicht der Fall, denn die einfache von Barkhausen und Kurz gegebene und

[1]) R. Whiddington, Radio Review, November 1919, S. 53.

von Scheibe weiter entwickelte Theorie erklärt nicht die Veränderlichkeit der Wellenlänge mit der Schaltung, wie sie ja doch von verschiedenen Forschern beobachtet wurde [1]). Die Theorie von Gill und Morell ist mit der von allen übrigen Beobachtern gefundenen Abhängigkeit der Wellenlänge von der Gitterspannung nicht vereinbar. Da sich die Ergebnisse unserer Versuche, wenigstens in der Schaltung I, besser der Barkhausenschen Erklärung anpassen lassen, wollen wir im folgenden diese Theorie unseren Betrachtungen zugrunde legen [2]).

Die aus Tabelle 10 ersichtliche Abweichung λ von den berechneten Werten ist leicht zu verstehen, wenn wir berücksichtigen, daß der Rechnung von Scheibe eine Potentialverteilung in der zylindrischen Röhre zugrunde gelegt ist, die dem Falle vollständiger Abwesenheit jeglicher Raumladung entspricht. In unserem Falle haben wir es mit niedrigen Gitterspannungen zu tun, bei denen der Sättigungsstrom nicht immer erreicht ist, also eine negative Raumladung in der Umgebung des Glühfadens vorhanden ist. Zweitens haben wir es mit der Bildung positiver Hg-Ionen zu tun, die eine positive Raumladung bilden und die von Scheibe angenommene Spannungsverteilung in dem Raume Glühfaden–Gitter und Gitter–Anode stark verändern. Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist die freie Weglänge der Elektronen bei den in Frage kommenden Dichten des Hg-Dampfes viel größer als die Entfernungen Glühfaden–Gitter. Demnach ist die Zahl der gebildeten Hg-Ionen viel kleiner als die Zahl der den Emissionsstrom tragenden Elektronen. Also tragen die Hg-Ionen nur einen geringen Bruchteil des Stromes. Der steile Verlauf der $J_e E_g$-Charakteristik erklärt sich durch die elektrostatische Wirkung der + Ionen, die die negative Raumladung zerstreut [3]). Wie die Untersuchungen von Mayer [4]) und Hughes und Klein [5]) zeigen, ist die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung eines Atoms durch Zusammenstoß mit einem Elektron eine Funktion der Elektronengeschwindigkeit, die nach Erreichung des Ionisierungspotentials von Null an zu wachsen anfängt. Deshalb werden

---

[1]) Gill und Morell, l. c.; R. Bock, ZS. f. Phys. **31**, 535, 1925; M. T. Grechowa, l. c.

[2]) Die neuerdings (Phys. ZS. **26**, Nr. 10, 1925), erschienene Theorie von J. Sahánek bezieht sich auf eine besondere Schaltung und stellt eine weitere Ausbildung der Vorstellungen von Gill und Morell dar, kann in unserem Falle also nicht in Betracht kommen.

[3]) Nähere Betrachtungen, sowie die Aufstellung einer theoretischen Gleichung für die $J_e E_g$-Kurve sind bei C. Eckart und K. T. Compton, Phys. Rev. **24**, 106—108, 1924, zu finden.

[4]) F. Mayer, Ann. d. Phys. **45**, 1, 1914.

[5]) A. Hughes und E. Klein, Phys. Rev. **23**, 450, 1924.

im Falle der in dieser Untersuchung benutzten niedrigen Gitterspannungen positive Hg-Ionen größtenteils in der nächsten Umgebung des Gitters gebildet, wo die Geschwindigkeit der Elektronen die größte ist. Von hier aus wandern die positiven Ionen beschleunigt zur Anode und zum Glühfaden. Es bildet sich also eine positive Raumladung in der Umgebung des Gitters. Statt der von Scheibe angenommenen Potentialverteilung, der die gebrochene Kurve in Fig. 13 schematisch entspricht, erhalten wir eine Potentialverteilung, wie sie die ausgezogene Kurve ungefähr darstellt.

Um den Einfluß der negativen Raumladung[1]) auf die Wellenlänge zu berücksichtigen, müssen wir uns erinnern, daß sich in dem Bereich der negativen Raumladung eine Fläche des Potentialminimums, in unserem Falle eine zylindrische Fläche, deren Achse in den Glühfaden fällt, ausbildet und daß, wie Schottky gezeigt hat[2]), die Vorgänge in einer zylindrischen Elektronenröhre so betrachtet werden können, als ob der Glühfaden den Durchmesser der Fläche des Potentialminimums hätte; da nur diejenigen Elektronen das Gitter oder die Anode erreichen, welche die Fläche des Minimumpotentials passieren, findet beim Vorhandensein einer negativen Raumladung das Barkhausensche Hin- und Herpendeln der Elektronen zwischen Potential-Minimumfläche und Anode statt. In die Formel von Scheibe ist statt des Glühfadenradius der Radius des Minimum-Potentialzylinders einzusetzen. Für den Fall $E_a = 0$ lautet die Formel von Scheibe

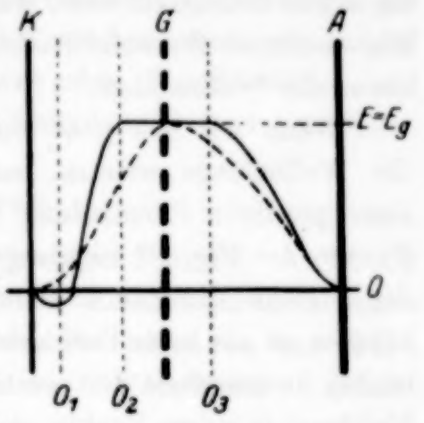


Fig. 13.

$$\lambda = \frac{2000}{\sqrt{E_g}} r_g \left\{ f\left(\sqrt{\lg_e \frac{r_g}{r_0}}\right) + g\left(\sqrt{\lg_e \frac{r_a}{r_g}}\right) \right\},$$

wo f die Funktion

$$f(x) = x \cdot e^{-x^2} \int_0^x e^{u^2} du$$

und g die Funktion

$$g(x) = x \cdot e^{x^2} \int_0^x e^{-u^2} du$$

[1]) Daß die negative Raumladung einen Einfluß auf die Wellenlänge ausüben muß, erwähnen schon Barkhausen und Kurz, l. c., S. 3.

[2]) W. Schottky, Phys. ZS. 5, 624, 1914.

bedeutet. Der Radius r_0 des Glühfadens (bzw. des Potential-Minimumzylinders) kommt nur im Argument der Funktion f vor: $\sqrt{\lg_e \frac{r_g}{r_0}}$. Nach den von Scheibe gegebenen Tabellen und Kurven ist $f(x)$ eine steigende Funktion ihres Arguments von $x = 0$ bis $x = 1{,}5$. Bei $x > 1{,}5$ fällt $f(x)$ erst stark, dann schwach. Wenn wir durch Veränderung unserer Versuchsbedingungen, z. B. durch Steigerung der Temperatur t, die Zahl der vorhandenen positiven Hg-Ionen vergrößern, also die negative Raumladung und den Radius des Potential-Minimumzylinders verringern, so übt dies eine vergrößernde Wirkung auf λ aus, bis x den Betrag 1,5 oder, was dasselbe ist, r_g/r_0 den Betrag 9,5 erreicht. Ein weiteres Zusammenziehen der negativen Raumladung verkleinert etwas die Wellenlänge.

Wenn wir uns jetzt zur Wirkung der positiven Raumladung auf die Wellenlänge wenden, so bemerken wir, daß beim Vorhandensein einer positiven Raumladung in der Umgebung des Gitters, wie aus den Kurven der Fig. 13 leicht ersichtlich ist, das Potential in jedem Punkte der Strecke Minimum-Potentialzylinder–Gitter und Gitter–Anode ein höheres ist als beim Vorhandensein der positiven Raumladung. Folglich ist bei Anwesenheit der positiven Raumladung die Geschwindigkeit eines Elektrons in jedem Punkte seiner Bahn zwischen Minimum-Potentialfläche und Anode eine größere. Folglich ist die Durchlaufszeit Minimum-Potentialfläche–Anode beim Vorhandensein der positiven Raumladung eine kürzere, und die Wellenlänge λ eine kleinere als die nach der Formel von Scheibe berechnete.

Wenn wir eine λt-Kurve in Richtung steigender t verfolgen und von einem Punkte anfangen, wo die negative Raumladung stark ausgedehnt, die positive aber noch gering ist, so übt zuerst das Vergrößern der positiven Ladung einen verkleinernden, die parallel verlaufende Verkleinerung der negativen Raumladung einen vergrößernden Einfluß auf λ aus. Der aufsteigende Teil der λt-Kurven kann durch das Überwiegen der zweiten Wirkung qualitativ erklärt werden. Nach Überschreitung des Wertes $\frac{r_g}{r_0} = 9{,}5$ — unter r_0 den Radius des Potential-Minimumzylinders verstanden — wirken die Vergrößerung der positiven Raumladung und die Verkleinerung der negativen Raumladung beide verkleinernd auf λ, wodurch der steile Abfall der λt-Kurven nach Überschreiten des Maximums von λ verständlich wird. Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht die Tatsache, daß der linke aufsteigende Teil der λt-Kurve

nicht bei allen Röhren zu finden war, und daß bei kleinen E_g, wo ja die negative Raumladung stärker ausgebildet ist, der Anstieg, des linken Teils der Kurven ein steilerer ist. Ebenso ist, bemerkenswert, daß dieser Anstieg ein steilerer bei größerem Gitterdurchmesser ist [Röhre Nr. 28, Fig. 10] [1]).

Der Umstand, daß bei den untersuchten Schwingungen der Einfluß der Größe des Emissionsstromes J_e ein stärkerer ist als bei B-Schwingungen (oben S. 143), ist auch durch die Verbreiterung der positiven Raumladung wegen häufigerer Zusammenstöße beim dichteren Elektronenstrome zu erklären.

Qualitativ können wir also die Vorgänge bei kurzwelligen Schwingungen in Hg-Dampf enthaltenden Elektronenröhren verstehen, wenn wir uns auf den Standpunkt der Barkhausen und Kurzschen Theorie stellen und den Einfluß der negativen und positiven Raumladung berücksichtigen.

Zusammenfassung.

1. Beim Vorhandensein von Hg-Dampf geringer Dichte ($c = 0{,}0003$ bis $0{,}003$ mm Hg) lassen sich in zylindrischen Elektronenröhren kurzwellige Schwingungen nach der Methode von Barkhausen und Kurz bei kleinem Heizstrom und niedriger — bis zu 15 Volt herab — Gitterspannung herstellen.

2. Die niedrigste Gitterspannung, bei der die Schwingungen in Anwesenheit von Hg-Dampf einsetzen, entspricht der Stelle des steilen Anlaufs der $J_e E_g$-Charakteristik.

3. Bei Steigerung der Gitterspannung vermindert sich die Intensität der Schwingungen. Dem Minimum von J_a folgt ein zweiter Buckel der $J_a E_g$-Kurve, wobei die Wellenlänge der entstehenden Schwingungen beinahe halb so klein ist, wie die Wellenlänge der Schwingungen, die dem ersten Buckel entsprechen.

4. Die Wellenlänge zeigt sich als in hohem Maße vom Hg-Dampfdruck abhängig, und zwar um so mehr, je niedriger die Gitterspannung. Mit wachsendem Dampfdruck wächst λ, um dann wieder zu fallen.

5. Die Form der λt-Kurven hängt von den übrigen Versuchsbedingungen ab.

---

[1]) Die Theorie von Gill und Morell benutzt zur Berechnung der „günstigsten" Wellenlänge auch die Durchlaufszeit des Elektrons, aber nur zwischen Gitter und Anode. Deshalb muß auch nach dieser Theorie die „günstigste Wellenlänge" sich beim Vorhandensein einer positiven Raumladung kürzer als bei Abwesenheit derselben ergeben.

6. Die Wellenlänge wird durch Steigerung des Heizstromes und der Gitterspannung vermindert und zeigt sich von der Schaltungsart abhängig.

7. Bei Röhren verschiedener Anoden- und Gitterdurchmesser wird beim Vorhandensein von Hg-Dampf eine kleinere Wellenlänge beobachtet, als sie sich nach der Formel von Scheibe für die Röhren ergibt.

8. Diese Erscheinungen lassen sich qualitativ auf Grund der Theorie von Barkhausen, Kurz und Scheibe mit Berücksichtigung der positiven und der negativen Raumladungen erklären.

Diese Arbeit wurde in der vakuumtechnischen Abteilung des Staatlichen Elektrotechnischen Prüfungsinstituts (G. E. E. I.) ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter der Abteilung Herrn Prof. Dr. W. I. Romanoff, für sein reges Interesse an dieser Arbeit sowie für die mir zur Verfügung gestellten Apparate und Mittel meinen innigsten Dank auszusprechen. Dem Physikalischen Institut der I. Moskauer Universität danke ich für die geliehenen Hochspannungsbatterien.

Moskau, Juli 1925.

Eine neue statistische Definition der Entropie.

Von **Max Planck** in Berlin-Grunewald.

(Eingegangen am 30. Oktober 1925.)

Es wird auf Grund der Quantenstatistik eine allgemeine Definition der Entropie aufgestellt, welche keinerlei Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen erfordert und auch auf physikalische Gebilde von wenigen Freiheitsgraden anwendbar ist, so daß sie noch über das Gebiet der Thermodynamik hinausgreift. Für Gebilde von vielen Freiheitsgraden führt sie zu den bekannten Formeln, wie an einigen einfachen Beispielen, namentlich auch gegenüber abweichenden Ansichten, erläutert wird.

§ 1. Die Definition der Entropie, von welcher im folgenden die Rede sein soll, hatte ich ursprünglich als eine durch die Quantenhypothese bedingte sachgemäße Weiterbildung der Boltzmann-Gibbsschen Begriffsbestimmungen hinstellen zu sollen geglaubt. Da aber ihr gegenüber in letzter Zeit von seiten namhafter Physiker[1]) Bedenken geäußert worden sind, so halte ich es für richtiger, die im Titel gewählte Bezeichnung zu benutzen.

Nach der neuen Definition ist die (absolute) Entropie S eines nach außen abgeschlossenen, also mit einer bestimmten Energie E behafteten physikalischen Gebildes:

$$S = k \log P, \tag{1}$$

wenn P die Zahl derjenigen stationären Zustände des Gebildes bezeichnet, deren Energie den Betrag E nicht übersteigt.

Dieser Definition liegt natürlich die Hypothese zugrunde, daß ein physikalisches Gebilde innerhalb eines bestimmten endlichen Energieintervalls nur eine endliche Anzahl von stationären Zuständen annehmen kann. Sie besitzt vor den bisher gebräuchlichen Definitionen der absoluten Entropie den Vorzug, daß sie unabhängig ist von irgendwelchen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen und von der Willkür, welche stets mit der Festsetzung von „gleichwahrscheinlichen" Zuständen verbunden ist. Als Beispiel hierfür mag angeführt werden, daß bei einem aus gleichartigen Molekülen bestehenden Gas nach der Boltzmannschen Theorie gleichwahrscheinliche Zustände des Gases erhalten werden, wenn man je ein bestimmtes Molekül in die erste oder zweite oder dritte usw. Zelle

[1]) P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921. E. Schrödinger, Phys. ZS. **25**, 41, 1924; Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 434.

des Phasenraums setzt, nach der Einsteinschen Theorie[1]) dagegen, wenn je eine bestimmte Zelle des Phasenraums ein oder zwei oder drei usw. Moleküle zugeteilt erhält. Welche dieser beiden Theorien den Vorzug verdient, wird durch die Definition (1) nicht entschieden; eben deswegen ist sie mit jeder derselben verträglich. Sie setzt aber an die Stelle des hypothetischen Begriffs der Gleichwahrscheinlichkeit das eindeutige Verfahren einer Abzählung von stationären Zuständen.

Als einen weiteren Vorteil der Definition (1) sehe ich eine Eigenschaft an, durch die sie sich von einer bei früherer Gelegenheit[2]) von mir gegebenen Definition unterscheidet: daß sie nämlich nicht auf Gebilde von vielen Freiheitsgraden beschränkt ist, sondern daß sie auch für solche von beliebig wenigen Freiheitsgraden in jedem Falle einen bestimmten Wert für die Entropie liefert. Dadurch gewinnt der Begriff der Entropie eine Bedeutung, die noch über das Gebiet der Thermodynamik hinausgreift. Denn bei wenigen Freiheitsgraden ist die ganze Zahl P nur mäßig groß und daher merklich unstetig, wodurch bewirkt wird, daß der zur Bestimmung der Temperatur T dienende Differentialquotient:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \tag{2}$$

seinen Sinn verliert.

Als Kriterium dafür, daß die Anzahl der Freiheitsgrade hinreicht, um der Entropie eine thermodynamische Bedeutung zu verleihen, kann die Bedingung dienen, daß die Energien aller Zustände, welche einen merklichen Beitrag zu der Zahl P liefern, sich nur wenig von E unterscheiden, während die Anzahl sämtlicher Zustände, deren Energie merklich von E abweicht, klein ist gegen P. Anders ausgedrückt: wenn ΔP denjenigen Zuwachs der Zustandszahl P bedeutet, welcher dem Zuwachs ΔE der Energie E entspricht, so muß es möglich sein, ΔE so zu wählen, daß zugleich:

$$\Delta E \ll E \qquad \text{und} \qquad \Delta P \gg P. \tag{3}$$

Als ein Beispiel für die Möglichkeit, beide Bedingungen (3) zu erfüllen, kann die Funktion dienen:

$$P = E^f.$$

Dann ist nämlich

$$\Delta P = (E + \Delta E)^f - E^f.$$

---

[1]) A. Einstein, Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1924, S. 261; 1925, S. 3, 18.

[2]) Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 442.

Mag man nun ΔE noch so klein gegen E wählen, es kann offenbar f immer so groß genommen werden, daß

$$\left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right)^f > 1,$$

und damit ist auch die zweite Ungleichung (3) erfüllt.

§ 2. Um zu zeigen, daß die Definition (1) der Entropie für die einfachsten Gebilde zu den bekannten und bewährten Ausdrücken führt, behandeln wir in diesem und in den nächstfolgenden Paragraphen den speziellen Fall, daß das betrachtete physikalische Gebilde aus einer gegebenen Anzahl N von gleichartigen, vollkommen voneinander getrennten und in keinerlei physikalischer Wechselwirkung miteinander stehenden Elementen (Molekülen, Oszillatoren) besteht. Dann ist die Entropie des Gebildes leicht angebbar, sobald die stationären Zustände eines einzelnen Elements bekannt sind. Nehmen wir als erstes einfachstes Beispiel als Element des Gebildes einen einfach-harmonischen Oszillator mit der Schwingungszahl ν und einem einzigen Freiheitgrad, so sind die stationären Zustände eines Elements charakterisiert durch die Energie:

$$\varepsilon_n = n\,\varepsilon_1, \tag{4}$$

wo $\varepsilon_1 = h\nu$ und die Ordnungszahl $n \geqq 0$, indem wir von einer Nullpunktsenergie hier absehen.

Dann ist auch die gesamte Energie E des Gebildes ein ganzes Vielfaches von ε_1:

$$E = R\,\varepsilon_1 \qquad (R \geqq 0) \tag{5}$$

und die Zustandszahl P ergibt sich aus der Beantwortung der Frage, auf wieviel verschiedene Arten die Energie $R\,\varepsilon_1$ oder irgend eine kleinere Energie unter die N Oszillatoren verteilt werden kann.

Nun läßt sich die kleinere Energie $r\,\varepsilon_1$ (r ganzzahlig und kleiner als R) auf

$$\frac{(N + r - 1)!}{(N - 1)!\; r!} \tag{6}$$

Arten unter die N Oszillatoren verteilen. Daher ist die gesuchte Zustandszahl

$$P = \sum_{r=0}^{r=R} \frac{(N + r - 1)!}{(N - 1)!\; r!}.$$

Um die Summation bequem auszuführen, bedienen wir uns eines einfachen Kunstgriffs. Denken wir uns zu den N wirklichen Oszillatoren noch einen nur fingierten Oszillator hinzu, und fragen nach der Verteilung der Energie E unter die $N + 1$ Oszillatoren, so ist die Anzahl der möglichen

Verteilungsarten gerade gleich der von uns gesuchten Zahl P. Denn bei jeder Verteilungsart ist die auf die N wirklichen Oszillatoren entfallende Energie kleiner oder gleich E, je nachdem auf den fingierten Oszillator eine gewisse oder gar keine Energie entfällt. Wir haben also:

$$P = \frac{(N+R)}{N!\,R!}. \tag{7}$$

Um nun die Bedingung dafür zu finden, daß die Entropie eine thermodynamische Bedeutung besitzt, setzen wir zunächst $E + \Delta E = (R+r)\,\varepsilon_1$, also $\Delta E = r\,\varepsilon_1$. Dann kommt es nach (3) und (7) darauf an, ob eine ganze Zahl r angegeben werden kann, welche folgenden beiden Ungleichungen genügt:

$$r \leqslant R \qquad \text{und} \qquad \frac{(N+R+r)!}{(R+r)!} \cdot \frac{R!}{(N+R)!} \geqslant 1. \tag{8}$$

Die erste Ungleichung ergibt, da r eine ganze Zahl ist:

$$R \geqslant 1. \tag{9}$$

Die zweite führt auf

$$r \log\left(1 + \frac{N}{R}\right) \geqslant 1,$$

also a fortiori

$$R \log\left(1 + \frac{N}{R}\right) \geqslant 1,$$

und daraus folgt, auch wenn $\frac{N}{R}$ noch so klein ist:

$$N \geqslant 1. \tag{10}$$

Wir werden also im folgenden die Ungleichungen (9) und (10) immer als erfüllt ansehen. Dann ergibt sich aus (1), (5) und (7), mit Anwendung des Stirlingschen Satzes, für die Entropie des Oszillatorgebildes in bekannter Weise:

$$S = kN\left\{\left(1 + \frac{E}{N\varepsilon_1}\right)\log\left(1 + \frac{E}{N\varepsilon_1}\right) - \frac{E}{N\varepsilon_1}\log\frac{E}{N\varepsilon_1}\right\}, \tag{11}$$

woraus dann auch nach (2) die Abhängigkeit der Energie E von der Temperatur T hervorgeht.

§ 3. Nachdem wir uns überzeugt haben, daß, wenn die Bedingungen (9) und (10) hinreichend erfüllt sind, für die Größe der Entropie des betrachteten Oszillatorgebildes nur solche Zustände des Gebildes maßgebend sind, deren Energie nahe gleich E ist, dürfen wir für das Folgende die übrigen Zustände ganz vernachlässigen und allen zu berücksichtigenden

Zuständen die Energie E zuschreiben. Wir können aber noch einen Schritt weitergehen, indem wir an den für die Entropie maßgebenden Zuständen noch eine speziellere Eigenschaft feststellen. Dies zeigt sich, wenn wir die Zustände mit der Energie E so gruppieren, daß wir alle diejenigen Zustände des Gebildes, bei denen die Anzahl der mit einer bestimmten Energie ε_n versehenen Elemente die nämliche N_n ($\gg 1$) ist, zu einer besonderen Gruppe zusammenfassen. Dann entspricht jeder solchen Gruppe ein bestimmtes „Verteilungsgesetz" der Energie, charakterisiert durch eine Gleichung von der Form:

$$N_n = f(\varepsilon_n),$$

wobei

$$\sum_{n=0}^{\infty} N_n = N \qquad \text{und} \qquad \sum_{n=0}^{\infty} N_n \varepsilon_n = E. \tag{12}$$

Die Zahl der Zustände, die irgend einem bestimmten Verteilungsgesetz angehören, ist dann:

$$\frac{N!}{\prod_n N_n!} = \prod_n \left(\frac{N}{N_n}\right)^{N_n}. \tag{13}$$

Wenn wir jetzt nach demjenigen Verteilungsgesetz fragen, welches unter allen mit der Energie E behafteten Zuständen am häufigsten auftritt, so ist dies durch das Maximum P_m der Zahl (13) charakterisiert, mit den Nebenbedingungen (12), welches erreicht wird für das spezielle Verteilungsgesetz:

$$N_n = \alpha e^{-\beta \varepsilon_n}, \tag{14}$$

wo α und β aus den beiden Gleichungen (12) zu entnehmen sind.

Dieses Maximum nun ist so schmal und so steil, daß man, obwohl natürlich $P_m < P$, dennoch in dem Ausdruck (1) der Entropie ohne merklichen Fehler statt P auch P_m setzen kann:

$$S = k \log P_m. \tag{15}$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung ergibt sich, wenn man darin für P_m den Ausdruck (13), dann für N_n den Ausdruck (14) setzt, und den so erhaltenen Wert von S unter Berücksichtigung von (12) mit dem Werte (11) vergleicht.

Aus dieser Überlegung folgt, daß man den Zuständen des Gebildes, welche zu der Entropie S merklich beitragen, nicht nur eine bestimmte Energie E, sondern auch ein ganz bestimmtes Verteilungsgesetz der Energie, nämlich das Verteilungsgesetz (14), zuschreiben darf, da die Zustände mit anderen Verteilungsgesetzen alle zusammengenommen nicht zahlreich genug sind, um die Entropie noch wesentlich zu beeinflussen.

Führt man nach (2) die absolute Temperatur T ein, so ergibt sich:

$$T = \frac{1}{k\beta}, \tag{16}$$

und die „Verteilungszahl" derjenigen Oszillatoren, welche die Energie ε_n besitzen, wird nach (12) und (14):

$$\frac{N_n}{N} = w_n = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}. \tag{17}$$

Die vorstehenden Resultate lassen sich ohne weiteres verallgemeinern auf den Fall, daß die Energie ε_n, die ein Oszillator besitzen kann, nicht gerade ein ganzes Vielfaches n einer bestimmten Energie ε_1 ist. Denn die Gleichungen (12) und (13), auf die es hier im wesentlichen ankommt, sind von dieser Voraussetzung ganz unabhängig. Wir können also auch für diesen allgemeineren Fall den Satz aussprechen, daß den Zuständen, deren Gesamtzahl nach (1) die Entropie S ergibt, eine ganz bestimmte Energie E und ein ganz bestimmtes Verteilungsgesetz mit den Verteilungszahlen (17) zukommt.

Mit Einführung der Temperatur T erhält man für die Entropie des Gebildes aus (15):

$$S = Nk \log \sum e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} + \frac{E}{T},$$

woraus durch Vergleichung mit der thermodynamischen Gleichung

$$F = -TS + E \tag{18}$$

Ausdruck der freien Energie des Gebildes folgt:

$$F = -NkT . \log \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \tag{19}$$

§ 4. Den bisherigen Betrachtungen war die Voraussetzung zugrunde gelegt worden, daß jedes einzelne der N gleichartigen voneinander unabhängigen Elemente des Gebildes einen einzigen Freiheitsgrad besitzt, und daß dementsprechend den verschiedenen Zuständen, die ein Element annehmen kann, lauter verschiedene Energien zukommen. Anders wird die Sache, wenn jedes einzelne Element mehrere Freiheitsgrade besitzt. Denn dann kann es vorkommen, daß verschiedenen Znständen des Elements die nämliche Energie ε_n entspricht, oder, wie man auch sagen kann, daß eine bestimmte Energie ε_n in verschiedener Weise innerhalb des Elements angeordnet sein kann.

Wir wollen also jetzt, unter Beibehaltung der Voraussetzung, daß N gehörig groß ist, die Annahme machen, daß es p_n verschiedene Zu-

stände des Elements gibt, welche alle die nämliche Energie ε_n besitzen oder daß die Energie ε_n auf p_n verschiedene Arten in dem Element angeordnet sein kann. Über die Art des Unterschiedes dieser Zustände, sowie überhaupt über die Art der verschiedenen Freiheitsgrade des Elements machen wir aber keinerlei beschränkende Annahmen.

Dann bedarf es zur vollkommenen Charakterisierung eines bestimmten Verteilungsgesetzes der Energie E auf die N Elemente des Gebildes und innerhalb derselben zweier Indizes, indem N_{np} ($\geqslant 1$) die Zahl derjenigen Elemente bezeichnet, welche die Energie ε_n in der p-ten Anordnung ($1 \leqq p \leqq p_n$) enthalten, während

$$N_n = \sum_p N_{np} \tag{20}$$

wie bisher die Gesamtzahl aller derjenigen Elemente ist, welche die Energie ε_n besitzen.

Die Zahl der einem bestimmten Verteilungsgesetz angehörigen verschiedenen Zustände des Gebildes ist dann, wie in (13):

$$\frac{N!}{\prod_n \prod_p N_{np}!} = \prod_n \prod_p \left(\frac{N}{N_{np}}\right)^{N_{np}}, \tag{21}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \sum_n \sum_p N_{np} &= \sum_n N_n = N \\ \text{und} \quad \sum_n \sum_p N_{np}\,\varepsilon_n &= \sum_n N_n\,\varepsilon_n = E. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Wir berechnen jetzt wieder die Entropie S des Gebildes, indem wir zunächst nach demjenigen Verteilungsgesetz fragen, welches sich am häufigsten vorfindet, und sodann die Zahl P_m der Zustände, welche dieses Verteilungsgesetz aufweisen, in die Gleichung (1) einsetzen.

Das häufigste Verteilungsgesetz wird dargestellt durch das Maximum von (21) mit den Nebenbedingungen (22). Dies ergibt, wie in (14):

$$N_{np} = \alpha\, e^{-\beta \varepsilon_n}, \tag{23}$$

also unabhängig von p. Daher ist nach (20):

$$N_{np} = \frac{N_n}{p_n},$$

d. h. diejenigen Elemente des Gebildes, welche die Energie ε_n besitzen, enthalten dieselbe in allen Anordnungen gleich oft. Aus (21) wird dann:

$$P_{bl} = \prod_n \left(\frac{p_n N}{N_n}\right)^{N_n}$$

und mit Berücksichtigung von (22), (23) und (16):

$$\frac{N_n}{N} = w_n = \frac{p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}, \tag{24}$$

welche Gleichung eine Verallgemeinerung von (17) darstellt.. Entsprechend lautet der Ausdruck der freien Energie des Gebildes dann:

$$F = -NkT \cdot \log \sum_{n=0}^{\infty} p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \tag{25}$$

Hierfür kann man auch schreiben:

$$F = -NkT \cdot \log \sum e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \tag{26}$$

wenn jetzt die einzelnen Summenglieder nicht auf die verschiedenen Energien, sondern auf alle verschiedenen Zustände eines Elements bezogen werden, da zu einer bestimmten Energie ε_n immer p_n Zustände gehören, deren Beiträge sich addieren. Dadurch wird der Ausdruck der freien Energie auch formal identisch mit dem früheren (19).

Geht man statt von der Energie E von der Temperatur T des Gebildes aus, so ist es bequemer, die freie Energie zu berechnen als die Entropie.

§ 5. Nach den vorstehenden Resultaten zeigt das Gesetz der Verteilung der Energie unter die einzelnen Elemente des Gebildes einen wesentlich verschiedenen Charakter, je nachdem ein Element einen oder mehrere Freiheitsgrade besitzt. Bei einem einzigen Freiheitsgrad sind nach (17) die Elemente mit der geringsten Energie am häufigsten vertreten, bei mehreren Freiheitsgraden dagegen wird nach (24) die Verteilungszahl bei einem gewissen Werte der Energie ε_n ein Maximum besitzen, welches um so ausgeprägter ist, je mehr Freiheitsgrade vorhanden sind. Um das näher zu illustrieren, nehmen wir als Beispiel einen einfachen Fall. Wir knüpfen an die oben in § 2 durchgeführte Betrachtung eines Gebildes von einfach-periodischen Oszillatoren an, fassen aber jetzt je f dieser Oszillatoren zusammen zu einem einzigen Element des Gebildes, das wir zur Unterscheidung einen „Mehrfach-Oszillator“ nennen wollen. Dann möge das Gebilde aus N solchen Mehrfach-Oszillatoren von je f Freiheitsgraden bestehen.

Die Anzahl der Zustände eines Mehrfach-Oszillators, die bei der Energie $\varepsilon_n = n\varepsilon_1$ möglich sind, ist, analog dem Ausdruck (6):

$$\frac{(f+n-1)!}{n!\,(f-1)!} = p_n, \tag{27}$$

und daraus ergibt sich für die Verteilungszahl derjenigen Mehrfach-Oszillatoren, welche die Energie $\varepsilon_n = n\,\varepsilon_1$ besitzen, nach (24):

$$w_n = \frac{(f+n-1)!}{n!\,(f-1)!} \cdot e^{-\frac{n\,\varepsilon_1}{k\,T}} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_1}{k\,T}}\right)^f. \tag{28}$$

Um diejenige Energie zu finden, welche am häufigsten vorkommt, bilden wir den Quotienten:

$$\frac{w_{n+1}}{w_n} = \frac{f+n}{n+1} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1}{k\,T}} \tag{29}$$

und suchen diejenige Ordnungszahl n, welche diesen Quotienten nahe gleich 1 macht. Es ist das diejenige ganze Zahl n, welche dem Werte

$$\frac{f - e^{\frac{\varepsilon_1}{k\,T}}}{e^{\frac{\varepsilon_1}{k\,T}} - 1} \tag{30}$$

am nächsten kommt. Daraus folgt für die am häufigsten vorkommende Energie ein Wert nahe an

$$\frac{f - e^{\frac{\varepsilon_1}{k\,T}}}{e^{\frac{\varepsilon_1}{k\,T}} - 1} \cdot \varepsilon_1. \tag{31}$$

Dagegen ist die mittlere Energie eines Mehrfach-Oszillators:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} w_n \cdot n\,\varepsilon_1 = \frac{f\,\varepsilon_1}{e^{\frac{\varepsilon_1}{k\,T}} - 1}. \tag{32}$$

Die mittlere Energie ist also stets etwas größer als die häufigste Energie.

Für das mittlere Schwankungsquadrat der Energie ergibt sich weiter:

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} : \bar{\varepsilon}^2 = \frac{\overline{\varepsilon^2}}{\bar{\varepsilon}^2} - 1 = \frac{1}{f} \cdot e^{\frac{\varepsilon_1}{k\,T}}. \tag{33}$$

§ 6. Gehen wir nun über zu dem Fall, daß jedes der N gleichartigen Elemente des betrachteten Gebildes sehr viele Freiheitsgrade beliebiger Art besitzt, so nimmt das Verteilungsgesetz eine immer exklusivere Form an, indem diejenigen Energien, welche von der mittleren abweichen, an Häufigkeit immer mehr zurücktreten. Das erkennt man im einzelnen an dem im vorigen Paragraphen behandelten speziellen Beispiel der N Mehrfach-Oszillatoren von je f Freiheitsgraden. Je größer f wird, desto mehr nähert sich die häufigste Energie (31) der mittleren

Energie (32) und desto kleiner werden die Schwankungen (33)[1]). Wir werden daher, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, den Satz aussprechen dürfen, daß bei der Verteilung der Energie auf ein Gebilde von vielen gleichartigen Elementen mit je vielen Freiheitsgraden ganz beliebiger Art sämtliche Elemente die nämliche Energie besitzen, und daß man folglich bei einem solchen Gebilde auch von der Temperatur und der freien Energie eines einzelnen Elements in einem ganz bestimmten Sinne reden kann. Die freie Energie eines Elements von vielen Freiheitsgraden ist dann gegeben durch den Ausdruck (26), wenn man darin den Faktor N fortläßt.

Bezeichnen wir also von jetzt ab die Energie eines einzelnen der N Elemente mit E, so ergibt sich für die freie Energie desselben aus (26):

$$F = -kT \log \sum e^{-\frac{E}{kT}}, \tag{34}$$

die Summation erstreckt über sämtliche verschiedene Zustände, die das Element annehmen kann; und damit ist die allgemeinste Form für die freie Energie eines beliebigen Gebildes von vielen Freiheitsgraden bei gegebener Temperatur gewonnen.

Selbstverständlich steht nichts im Wege, die Gleichung (34) auch für ein Gebilde mit wenigen Freiheitsgraden als Definition der freien Energie bei gegebener Temperatur T zu verwenden. Aber dann besitzt die freie Energie insofern keine selbständige thermodynamische Bedeutung, als mit einer bestimmten Temperatur T keine bestimmte Energie verbunden ist, entsprechend dem Umstand, daß ein solches Gebilde, einem Wärmebad von der Temperatur T ausgesetzt, merkliche zeitliche Schwankungen der Energie aufweist, — Schwankungen, welche durch das Energieverteilungsgesetz (24) für eine hinreichend große Anzahl von identischen Exemplaren des Gebildes ausgedrückt werden.

Im folgenden wollen wir aber stets an der Voraussetzung festhalten, daß das Gebilde hinreichend viele Freiheitsgrade besitzt, um mit einer bestimmten Temperatur auch eine bestimmte Energie anzunehmen. Das kommt in der Gleichung (34) dadurch zum Ausdruck, daß in der dort auftretenden Zustandssumme nur diejenigen Glieder einen merklichen Beitrag liefern, deren Energie nahe an einem bestimmten Werte E liegt, während alle übrigen Glieder dagegen nicht in Betracht kommen, — die mit größerer Energie, weil die Exponentialfunktion zu klein wird, die mit

[1]) Wegen weiterer Beispiele für diesen Satz vgl. namentlich P. und T. Ehrenfest, Enzyklopädie d. math. Wiss. IV, Art. 32; Ippisch, Phys. ZS. 26, 501, 1925.

kleinerer Energie, weil ihre Anzahl zu gering ist. Nennen wir P die Anzahl derjenigen Zustände, deren Energie nahe gleich diesem Werte E ist, so reduziert sich mithin die ganze Zustandssumme Σ auf den Wert $P \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$, und die freie Energie wird nach (34):

$$F = -kT \log P + E,$$

was mit Rücksicht auf (18) auf die ursprüngliche Definition (1) bzw. (15) eines Gebildes von vielen Freiheitsgraden zurückführt.

Da es sich bei den meisten Anwendungen der Quantenstatistik auf Probleme der Thermodynamik darum handelt, die thermodynamischen Eigenschaften eines Gebildes nicht bei gegebener Energie, sondern bei gegebener Temperatur zu bestimmen, so wird man in der Regel, statt von dem Ausdruck (1) der Entropie, von dem Ausdruck (34) der freien Energie Gebrauch machen, welcher überdies den Vorteil darbietet, daß man die Summation nicht bis zu einer gewissen oberen Grenze, sondern ins Unendliche zu erstrecken hat.

§ 7. Wenn auch durch die quantenstatistische Definition der thermodynamischen Größen das Problem ihrer Berechnung eindeutig und einfach formuliert ist, so stößt die Ausführung der Rechnung doch in den meisten Fällen auf erhebliche Schwierigkeiten, weil die Aufgabe, die stationären Zustände eines physikalischen Gebildes abzuzählen, auf die bisher im allgemeinen ungelöste Frage der Quantelung der in den Gebilden stattfindenden Vorgänge führt. Nur ganz spezielle Fälle, zu denen der in den ersten Paragraphen behandelte eines Systems von gegenseitig unabhängigen Oszillatoren gehört, lassen die vollständige Berechnung zu. Wir wollen uns jetzt noch der Besprechung anderer solcher Fälle zuwenden, in welchen ebenfalls die Durchführung der Rechnung möglich ist. Das sind diejenigen, bei denen die unmittelbar aufeinanderfolgenden Glieder der Zustandssumme so wenig abweichende Werte besitzen, daß die Summe in ein Integral übergeht. Durch diese Bedingung wird das Grenzgebiet charakterisiert, in welchem die Sätze der Quantentheorie in die der klassischen Theorie einmünden, wobei dann nur der eine Unterschied übrigbleibt, daß die in der klassischen Theorie unbestimmt bleibende Entropiekonstante in der Quantentheorie einen ganz bestimmten Wert besitzt.

In dem bezeichneten Grenzfall stellt sich der große Vorteil ein, daß man zur Berechnung der Zustandssumme die stationären Zustände des Gebildes gar nicht zu kennen braucht, sondern einfach so verfahren kann, daß man den Phasenraum des Gebildes in lauter Zellen von der

Größe h^f teilt, wenn f die Zahl der Freiheitsgrade bedeutet, und dann die Zellen einfach abzählt, indem man jeder Zelle einen stationären Zustand des Gebildes zugeordnet denkt. Auf die Lage und die Form der Zellen kommt es dabei gar nicht weiter an.

Hier ist jedoch ein Punkt zu beachten, der in manchen Fällen eine besondere Überlegung nötig macht, nämlich immer dann, wenn das Gebilde in bezug auf seine Phasenkoordinaten gewisse Symmetrien aufweist. Die Zustandssumme ist über alle Zustände des Gebildes zu erstrecken, aber natürlich über jeden Zustand nur einmal. Wenn nun z. B. ein Gas vorliegt, das aus lauter gleichartigen, nur translatorisch bewegten Molekülen besteht, so erhebt sich die Frage, ob bei konsequenter Anwendung der Definition (1) auf die Berechnung der Entropie des Gases zwei Zellen des Gasphasenraumes, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß zwei oder mehrere Moleküle ihre Phasenkoordinaten (der Lage und des Impulses) miteinander vertauscht haben, als ein einziger oder als zwei verschiedene Zustände in der Zustandssumme zu zählen sind. Nach meiner Meinung, die aber nicht von allen Physikern geteilt wird, kann es nicht zweifelhaft sein, daß das erstere zu geschehen hat. Denn die gemachte Voraussetzung der Gleichartigkeit der Moleküle bedeutet doch gerade, daß zwei derartige Phasenzellen durch kein physikalisches Merkmal voneinander zu unterscheiden sind. Hier kommt der Unterschied scharf zur Geltung, den es ausmacht, ob man den Begriff der Entropie eines Gebildes auf eine Zustandsänderung oder auf einen Zustand gründet. Tut man das erstere, so ist es allerdings bei der Vergleichung der beiden Phasenzellen des Gases etwas anderes, ob alle Moleküle ihre Phasenkoordinaten behalten, oder ob einige von ihnen sie vertauscht haben. Kommt es aber, wie es die Definition (1) voraussetzt, nur auf Zustände als solche an, so ist ein Zustand des Gases vollkommen bestimmt, wenn man weiß, an welchen Orten sich Moleküle befinden und welche Geschwindigkeiten sie besitzen; es hat aber keinen physikalischen Sinn, zu fragen, „welche“ Moleküle das sind, wofern sie wirklich als gleichartig vorausgesetzt sind.

Damit steht nicht in Widerspruch, daß wir bei den in § 2 betrachteten gleichartigen Oszillatoren solche Zustände derselben, welche sich nur durch Vertauschung der Energien einzelner Oszillatoren unterschieden, als verschieden gezählt haben. Denn die Oszillatoren vertauschen dabei nicht ihre Lagen. Sie sind ja als ruhend, vollständig getrennt und physikalisch unabhängig voneinander vorausgesetzt, lassen sich also jederzeit einzeln identifizieren, was bei Gasmolekülen, die in einem gemeinsamen Raume herumfliegen, nicht der Fall ist, falls man sie nicht bei ihren Bewegungen

fortwährend einzeln im Auge behält, sondern nur von Zeit zu Zeit einen Blick darauf wirft.

Aus diesen Überlegungen ist zu folgern, daß man, falls bei der Auswertung der Zustandssumme für jedes einzelne Molekül über alle Phasenkoordinaten desselben integriert wird, nicht die Zustandssumme selber, sondern ein ganzes Vielfaches derselben erhält, und daß daher das so berechnete Integral nachträglich dividiert werden muß durch die Anzahl der Permutationen, welche die einander gleichen Moleküle des Gases zulassen, also durch $N_1!\,N_2!\,N_3!\ldots$, wenn $N_1, N_2, N_3, \ldots$ die Molekülzahlen der verschiedenen Arten vorstellen. Unterläßt man diese Operation, so erhält man nicht die Zustandsumme des Gases, sondern die Zustandssumme eines Gebildes, welches besteht aus einzelnen Molekülen, von denen jedes für sich allein in einem dem Gasvolumen gleichen, aber leeren Raume herumfliegt.

§ 8. Auf Grund der vorstehenden Überlegungen ist es leicht, die Ausdrücke für die Entropie und für die freie Energie eines aus gegebenen Molekülen bestehenden Gebildes anzusetzen. Betrachten wir z. B. den einfacheren Fall eines aus N gleichartigen Molekülen mit der Masse m bestehenden idealen Gases im Volumen V mit der Energie E und fragen nach der Größe der Entropie. Diese ergibt sich nach (1) aus der Anzahl P derjenigen Zustände des Gases, deren Energie den Betrag E nicht übersteigt. Dieselbe beträgt nach den Überlegungen des § 7:

$$P = \frac{1}{N!} \cdot \int_0^E \frac{d\sigma}{h^{3N}}, \tag{35}$$

wobei das Phasendifferential:

$$d\sigma = dx_1\,dy_1\,dz_1\,d\xi_1\,d\eta_1\,d\zeta_1 \ldots dx_N\,dy_N\,dz_N\,d\xi_N\,d\eta_N\,d\zeta_N \tag{36}$$

und die Energie:

$$E = \frac{\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2}{2m} + \cdots + \frac{\xi_N^2 + \eta_N^2 + \zeta_N^2}{2m}. \tag{37}$$

Die Ausführung der Integration ergibt:

$$P = \frac{1}{N!}\frac{V^N}{h^{3N}} \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{3N\left(\frac{3N}{2}-1\right)!} (2mE)^{\frac{3N}{2}}. \tag{38}$$

Nun wollen wir, mit Rücksicht auf die Forderung (3), die Bedingung dafür aufstellen, daß die N Moleküle in thermodynamischem Sinne ein Gas bilden. Wenn $\Delta E \ll E$ genommen wird, so ist nach (38):

$$\Delta P = P \cdot \left(e^{\frac{3N}{2}\frac{\Delta E}{E}} - 1\right),$$

und wenn $\Delta P \gg P$ sein soll, so muß sein:

$$\frac{3N}{2}\frac{\Delta E}{E} \gg 1,$$

daher a fortiori

$$N \gg 1.$$

Wenn also die Zahl der Moleküle hinreichend groß genommen wird, kann man immer die Sätze der Thermodynamik anwenden, und erhält für die Entropie aus (1) und (38) mit Anwendung des Stirlingschen Satzes:

$$S = kN \log \left\{ \frac{e^{5/2} V}{h^3 N} \cdot \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right\}, \tag{39}$$

und durch Differentiation aus (2) die Temperatur T.

Eine ganz andere Frage ist es, ob die Summation der Zustände durch eine Integration, wie hier in (35) geschehen, ersetzt werden kann; denn hierbei kommt es auf die benachbarten Zustände eines einzelnen Moleküls an, und es genügt nicht, daß P sehr groß ist; es muß vielmehr sein:

$$\sqrt[N]{P} \gg 1 \qquad \text{oder} \qquad \frac{S}{kN} \gg 1. \tag{40}$$

Dies ergibt aus (38) oder (39) als Bedingung für den idealen, nichtentarteten Zustand des Gases:

$$\frac{V}{h^3 N} \cdot \left(\frac{mE}{N} \right)^{3/2} \gg 1. \tag{41}$$

Die nämlichen Resultate findet man durch die Methode der Berechnung der freien Energie F bei gegebener Temperatur T. Wenn wieder die Summation der Zustände ersetzt wird durch die Integration über alle Phasenzellen, so lautet die Formel (34):

$$F = -kT \log \frac{1}{N!} \int \frac{d\sigma}{h^{3N}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \tag{42}$$

wo nun das Integral in bezug auf die Energie ins Unendliche zu erstrecken ist. Dies ergibt mit Rücksicht auf (36) und (37):

$$F = -NkT \log \left\{ \frac{eV}{h^3 N} (2\pi m k T)^{3/2} \right\}, \tag{43}$$

ganz übereinstimmend mit (37), auf Grund der Beziehungen (2) und (18).

Die in (42) vorgenommene Integration ist aber nicht zulässig, wenn der Logarithmand in (43) auf endliche Werte herabsinkt, d. h. wenn nicht mehr:

$$\frac{V}{h^3 N} (mkT)^{3/2} \gg 1, \tag{44}$$

was gleichbedeutend ist mit (41).

In diesem Falle tritt Entartung des Gases ein, an die Stelle der Integrationen treten Summationen, und man hat zu deren Ausführung eine bestimmte Voraussetzung über die Lage und die Form der Phasenzellen nötig, welche nicht ohne Willkür formuliert werden kann. Eine naheliegende Annahme habe ich a. a. O., anknüpfend an die Formel (34), erläutert und durchgeführt. Doch ehe entscheidende experimentelle Daten vorliegen, dürfte es sich nicht lohnen, hier auf nähere Einzelheiten einzugehen. Die endgültige Lösung des ganzen Problems der Gasentartung hängt nach der hier entwickelten Theorie eng zusammen mit der Durchführung der Quantelung der Molekülbewegungen. Sollte sich die Einsteinsche Theorie der Entartung bewähren, so würden wir dann durch sie zu ganz bestimmten eigenartigen Aufschlüssen über die Natur dieser Bewegungen geführt werden.

Berlin, Oktober 1925.

Versuche über Kristallwachstum und Auflösung.

Von **M. Volmer** und **G. Adhikari.**

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 7. November 1925.)

Das Vorhandensein einer Adsorptionsschicht eigener Moleküle auf Oberflächen von Kristallen und die Wärmebewegung der Moleküle in ihr wird durch neue Versuche über Kristallwachstum und Auflösung bewiesen.

Die mitzuteilenden Versuche schließen sich an die Beobachtungen von Volmer und Estermann[1]) über die Abscheidung von Quecksilberkristallen aus übersättigtem Dampfe an. Dabei wurde festgestellt, daß die Stoffanlagerung in gewissen Richtungen der Kristalle etwa 1000 mal schneller erfolgt, als auf Grund der Annahme, daß alle auffallenden Moleküle kondensiert werden, zu erwarten ist. In anderer Richtung hingegen zeigen die Kristalle ein langsameres Wachstum, als es der Rechnung entspricht. Daraus wurde geschlossen, daß die aus dem Gasraum einfallenden Moleküle die Fähigkeit besitzen, sich zunächst frei auf der Oberfläche zu bewegen.

Eine Erscheinung, die möglicherweise im Zusammenhang mit der erwähnten Tatsache steht, wurde schon von Lehmann[2]) beobachtet.

„Läßt man einen Tropfen einer in langen Nadeln kristallisierenden Lösung auf einem Objektträger frei verdunsten, so wachsen die Nadeln, solange sie noch klein sind, ganz im Innern der Lösung, schließlich aber treten sie aus der Oberfläche hervor und ziehen diese mit sich, so daß der Tropfen zu einem vielstrahligen Stern verzerrt wird“[2]).

Lehmann erklärt sich das Phänomen so, daß die aus der Lösung wachsenden Nadeln die Flüssigkeitsgrenze mit sich ziehen. Diese Erklärung trifft wahrscheinlich nicht zu, wie es aus unseren Beobachtungen an unterkühlten Schmelzen hervorgeht.

Wenn man einen auf einer Glasplatte liegenden Benzophenontropfen ein wenig unterkühlt und dann in der Mitte impft, so wachsen nach allen Richtungen schnell Nadeln, zunächst in der Schmelze und schließlich schießen einige über die Grenzen der Schmelze hinaus und wachsen eine Strecke frei weiter. Um dieses Phänomen näher zu studieren, wurde das Wachsen der Nadeln mikrokinomatographisch aufgenommen. Die Versuchsordnung ist folgende: Vor dem Objektiv eines horizontal gestellten Mikroskops wurde eine Glasplatte mit einem Tropfen flüssigen

[1]) M. Volmer u. I. Estermann, ZS. f. Phys. **7**, 13, 1921, Nr. 1.
[2]) O. Lehmann, Molekularphysik **2**, 344, 1888.

Benzonphenons eingeklemmt; die Glasplatte wurde von hinten mit einer Bogenlampe beleuchtet. Hinter dem Okular des Mikroskops wurde der Aufnahmeapparat aufgestellt. Durch das seitliche Beobachtungsloch dieses Apparates konnte man das auf den Film geworfene Bild des Tropfens sehen und so den Umfang des Tropfens durch Justierung des Mikroskops scharf einstellen. Alsdann impfte man in der Mitte, überzeugte sich durch das Beobachtungsloch, daß die Nadeln wuchsen und begann die Aufnahme. Es wurde beobachtet, daß bei großer Unterkühlung unzählig viele Nadeln durcheinander wuchsen, wodurch der Effekt verdeckt wird. Wenn man den Grad der Unterkühlung richtig trifft, so entstehen nach der Impfung nur wenige Nadeln, die langsam über die Grenze der Schmelze hinauswachsen.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Unsere Filmausschnitte (Fig. 1, 2 und 3) zeigen selbst bei einer weitgehenden Vergrößerung, daß eine Verzerrung der Grenze der Schmelze nicht vorhanden ist. Die aus der Schmelze herauswachsenden Nadeln haben nämlich scharf abgegrenzte Kanten, außerdem läßt sich die Grenze der Schmelze bei aufeinanderfolgenden Aufnahmen zur Deckung bringen.

Es fragt sich nun, wie die zum Wachstum notwendige Materie auf die Spitze gelangt. Da sie durch das Innere des Kristalls nicht dorthin kommen kann, muß sie auf der Oberfläche der wachsenden Spitze entlang gewandert sein; mit anderen Worten: Die aus der Schmelze herausschießende Spitze muß von einer unsichtbaren Adsorptionsschicht umgeben sein, in der die Moleküle von der Schmelze bis zur Spitze hin gleiten und dort zum Aufbau der herauswachsenden Nadel verwendet

werden. Die Länge der herausragenden Spitzen ist, wie man auf den photographischen Aufnahmen ausmessen kann, von der Größenordnung 10^{-1} mm[1]).

Kann demnach das Wandern der Moleküle über die Oberfläche beim Wachsen eines Kristalls als gesichert gelten, so folgt, daß ein mit einer anderen Phase im Gleichgewicht befindlicher Kristall mit einer Adsorptionsschicht seiner eigenen Moleküle umgeben ist, vorausgesetzt, daß man das Gleichgewicht kinetisch auffassen darf. Dann muß auch dem Austritt eines Moleküls aus dem Gitter in die neue Phase der Zustand der Adsorption zwischengeschaltet sein. Bei der Bedeutung, die diese Vorgänge für die Theorie des Kristallwachstums besitzen, erschien es wünschenswert, die Oberflächenwanderung der Moleküle auch bei der Auflösung sicherzustellen. Die Handhabe hierzu gibt die Erkenntnis, die in der Arbeit von Volmer und Mahnert[2]) gewonnen wurde, nämlich daß es neben der Verdampfung und Lösung in Flüssigkeiten noch eine Auflösung fester Körper in Oberflächen nicht benetzender Flüssigkeiten gibt. Diese Tatsache ermöglicht folgenden Versuch:

Wenn man eine Benzophenonkristallnadel von einer Seite mit hintereinanderfolgenden Quecksilbertropfen in Berührung bringt, so können, wenn die zitierten Annahmen richtig sind, die Benzophenonmoleküle nicht nur von der Berührungsstelle Benzophenonkristall–Quecksilberoberfläche mitgenommen werden, sondern auch die vermöge des eventuell auftretenden Flächendichtengefälles in der Adsorptionsschicht aus der weiteren Umgebung zuwandernden.

Voraussetzung für die Entstehung eines merklichen Gefälles in der Adsorptionsschicht ist es, daß der Austritt der Moleküle aus dem Gitter nicht größenordnungsweise schneller erfolgt als die Wegnahme durch die Quecksilbertropfen. Den Ausfall des Experimentes kann man daher, selbst wenn die Adsorptionsschicht tatsächlich existiert, nicht voraussagen.

Läßt sich aber wirklich eine Abnahme an der Kristallnadel an anderer als an der Berührungsstelle bei Ausschaltung von Nebeneffekten, wie Verdampfung, nachweisen, so wird dadurch bei der Auflösung experimentell der Beweis für die Richtigkeit der Annahme einer Adsorptionsschicht und der Wärmebewegung in ihr erbracht.

---

[1]) Hierhingehörende Beobachtungen wurden auch gemacht von K. Schaum, ZS. f. anorg. Chem. **148**, 218, 1925.

[2]) M. Volmer u. Mahnert, ZS. f. phys. Chem. **115**, 239—252, 1925.

Nach vielen Vorversuchen erwies sich die folgende als die zweckmäßigste Versuchsanordnung.

Das Quecksilber tropfte aus einer nach oben umgebogenen Kapillarspitze, die durch einen Gummischlauch mit einem Quecksilberreservoir verbunden war. Eine Schraubquetschbahn am Gummischlauch diente zur Regulierung der Austropfgeschwindigkeit, die ungefähr 30 Tropfen pro Minute betrug. An dem Stativ, das die Kapillarspitze festhielt, konnte man einen Griff befestigen, an dem ein kurzes horizontales Rohr angelötet war. Der Griff war mit Mikrometerschrauben so versehen, daß das Rohr sowohl parallel zu sich als auch in vertikaler Ebene bewegt werden konnte. Ein Metallzylinder, der genau in dieses Metallrohr hineinpaßte und mit einer Schraube festzuklemmen war, trug eine Glasspitze, die ihrerseits die angeschmolzene Kristallnadel trug. Zur Beobachtung diente ein Mikroskop mit Okularskale, das auf einem schweren Stativ fest eingeklemmt und horizontal und vertikal zu bewegen war. Außerdem konnte das Mikroskop zur Feineinstellung des Bildes durch eine Mikrometerschraube in Richtung seiner Achse bewegt werden. Zunächst wurde das Mikroskop so eingestellt und justiert, daß der größte Kugelkreis des Quecksilbertropfens sich scharf gegen den hell beleuchteten Hintergrund abhob. Dann wurde die Kristallnadel ins Gesichtsfeld gebracht und mit Hilfe der einen Mikrometerschraube am Griffe wurden ihre Umrisse scharf eingestellt. Die zweite Mikrometerschraube (vertikale Bewegung) ermöglichte nun, die Kristallnadel derart im Gesichtsfeld des Mikroskops so zu heben oder zu senken, bis sie nur seitlich in dem Augenblick von dem Quecksilbertropfen berührt wurde, in dem er seinen maximalen Umfang erreichte. Gut ausgebildete kleine Kristalle erhielt man durch Kristallisation aus Alkohol. Durch seitliche Berührung mit aufeinanderfolgenden Quecksilbertropfen konnte man das eine Ende zu einer spitzen Nadel „abschleifen“. Mit einer so hergestellten Kristallnadel, wurde der eigentliche Versuch ausgeführt. Im Gesichtsfeld des Mikroskops sah man dann den folgenden periodischen Vorgang. Der scharfe Schatten eines wachsenden Quecksilbertropfens bewegte sich langsam auf die scharf abgebildete Kristallnadel zu, berührte sie seitlich an einer Stelle, 20 bis 30 Teilstriche der Okularskale von der Spitze entfernt, schmiegte sich an die Kristallnadel an, so daß er sich schließlich, je nach der Einstellung, bis auf 2 bis 13 Teilstriche der Spitze näherte, darauf entfernte er sich wieder, riß gleich nachher ab und verschwand aus dem Gesichtsfeld. Innerhalb von 10 Minuten ließ sich eine deutliche Abnahme der Spitzen um 1 bis 3 Teilstriche, je nach der Entfernung der Spitze von der Berührungsstelle, wahrnehmen.

Zur Erleichterung der Beobachtung wurde hinter dem Okular des Mikroskops ein photographischer Apparat aufgestellt, so daß man auf der Mattscheibe ein vergrößertes Bild erhielt. Die für diesen Aufbau notwendige höhere Helligkeit im Gesichtsfeld wurde durch eine Bogenlampe gewonnen, deren Licht auf eine hinter der Kapillarspitze angebrachte Mattscheibe durch ein Linsensystem konzentriert wurde. Bedeckt man dann das auf der Mattscheibe entworfene Bild mit schwarzem Papier so, daß nur das äußerste Ende der Kristallnadel zu beobachten war, so war leicht festzustellen, daß dieses immer unberührt blieb.

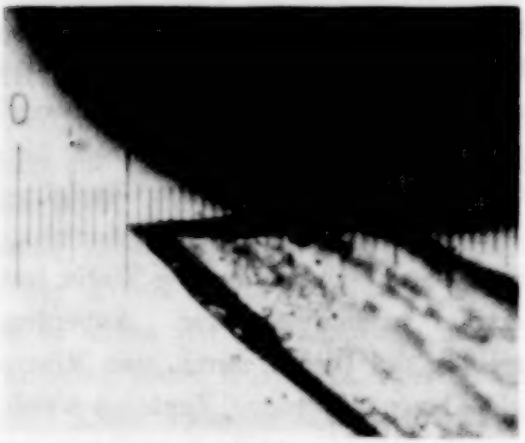


Fig. 4.

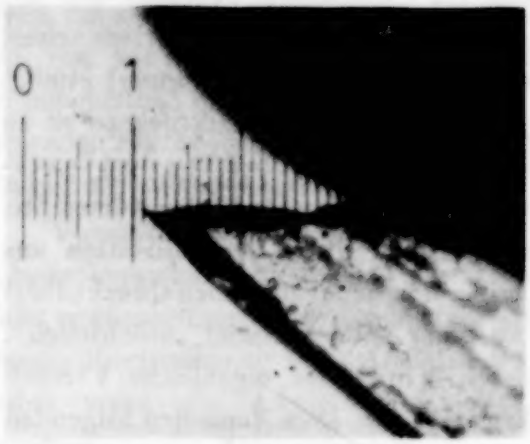


Fig. 5.

Die beiden Aufnahmen (Fig. 4 u. 5), die in einem Abstand von 12 Minuten gemacht wurden, zeigen eine Abnahme der ziemlich dicken Spitze um einen Teilstrich. Man überzeugt sich leicht durch die Beachtung einiger Merkmale am Kristall, daß die Kristallnadel sich relativ zur Okularskale nicht verschoben hat.

Es ist noch der Einwand zu entkräften, daß die Abnahme der feinen Spitze auf reine Verdampfung zurückzuführen sei. Leerversuche zeigten aber selbst nach einer Stunde keine sichtbare Abnahme der feinen Kristallspitze. Der durch Verdampfung eintretende Gewichtsverlust läßt sich direkt durch Wägung auf einer Mikrowage feststellen; er beträgt bei 18° C etwa $5 \cdot 10^{-8}$ g pro Stunde. Auf Grund dieser Angabe und einer Überschlagsrechnung kommt man für eine Spitze, die noch feiner als die gewöhnlich benutzte war, auf eine Abnahme von weniger als einem Teilstrich pro Stunde, während unser Effekt eine Abnahme von mehreren Teilstrichen schon nach 10 Minuten liefert. Man könnte noch an eine Erhöhung der Verdampfungs-

geschwindigkeit durch die Nachbarschaft der Quecksilbertropfen denken. Läßt man aber die herausquellenden Quecksilbertropfen bis in die unmittelbare Nähe (näher als einen Teilstrich der Skale) der feinen Kristallspitze reichen, ohne sie jedoch mit dem Kristall irgendwie in Berührung kommen zu lassen, so war wiederum keine Abnahme der Spitze, selbst nach einer Stunde wahrzunehmen.

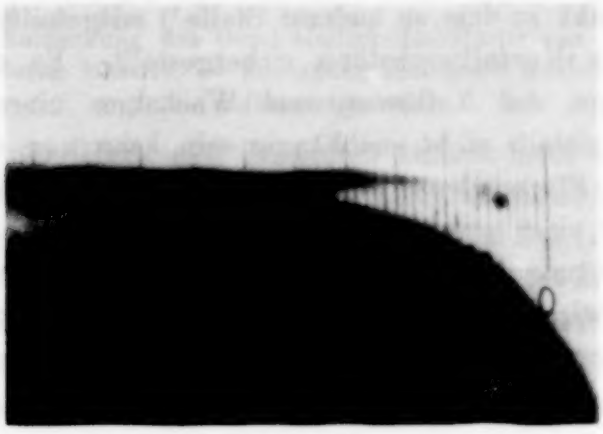


Fig. 6.

Fig. 7.

Um absolut sicher zu sein, daß nicht doch infolge einer möglicherweise beim Abreißen auftretende Vibration des Tropfens eine momentane Berührung der Spitze erfolgte, die infolge ihres schnellen Verlaufs dem Auge hätte entgehen können, wurden mehrere Versuche kinematographisch aufgenommen. Die Aufnahmen, die bei einem Umdrehungstempo, welches 16 Bilder pro Sekunde lieferte, erhalten wurden, lassen die Tropfen in allen Stadien verfolgen. Aus den ausschnittsweise wiedergegebenen Filmaufnahmen (Fig. 6 u. 7) ist die im ganzen Filme vorhandene kürzeste

Entfernung der Berührungsstelle des Tropfens von der Spitze zum Beginn (6) und am Schlusse (7) des Versuches zu erkennen. Sie unterschreitet nie 10 Skalenteile, dabei ist die Spitze um einen Teilstrich kürzer geworden. Durch eine große Anzahl von Versuchen überzeugte man sich von der jederzeit leichten Reproduzierbarkeit.

Durch diese Experimente ist das Vorhandensein einer Schicht beweglicher Moleküle an Oberflächen von Kristallen bewiesen und damit der Ausgangspunkt zu dem an anderer Stelle[1]) mitgeteilten Entwurf für eine Theorie des Kristallwachstums sichergestellt. Es ergibt sich als notwendige Folge, daß Auflösung und Wachstum eines Oberflächenelementes des Kristalls nicht unabhängig sein kann von dem Charakter der umgebenden Flächenelemente. Dieser Befund steht im Widerspruch zu der Annahme einer unter bestimmten Bedingungen konstanten, d. h. nur von der Richtung des Flächenelementes abhängigen Wachstum- und Auflösungsgeschwindigkeit. Die auf dieser Hypothese[2]) ruhende formale Kristallwachstumstheorie ist daher für kleine Kristalle nicht haltbar.

Berlin, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

---

[1]) M. Volmer, ZS. f. phys. Chem. **102**, 268, 1922.

[2]) Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle. Vortrag, gehalten auf der 82. Versamml. D. Naturforscher u. Ärzte. Leipzig, W. Engelmann, 1910.

Bemerkung zu dem Aufsatz von Otto Klemperer über Geschwindigkeitsverluste von Kathodenstrahlen in Metallfolien[1]).

Von E. Warburg in Charlottenburg.

(Eingegangen am 21. November 1925.)

Historisches zur Entdeckung des Geschwindigkeitsverlustes von Kathodenstrahlen beim Durchgang durch Materie. — Erzeugung homogener Kathodenstrahlen durch die Influenzmaschine.

In dem in der Überschrift genannten Aufsatz heißt es S. 532: „Die Geschwindigkeitsverluste der Kathodenstrahlen in Metallfolien hat zuerst Lenard untersucht, er fand bei etwa 30 kV schnellen Kathodenstrahlen geringe homogene Geschwindigkeitsverluste". Letzteres trifft nicht zu. Wied. Ann. **52**, 28, 1894, sagt Herr Lenard: „Die Lage des abgelenkten Flecks — wurde nun beobachtet bei abwechselnd vor- und weggeschobenem Aluminiumschirm, ohne daß je eine Verschiebung hätte aufgefunden werden können —. Es gelang also überhaupt nicht, durch irgend welche Veränderung im Beobachtungsraume etwas an der Ablenkbarkeit der Strahlen zu ändern". Freilich werden von Herrn Lenard 24 Jahre später, nachdem inzwischen (1902) der Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen beim Durchgang durch Metallblätter von Leithäuser entdeckt worden war, jene Versuche etwas anders dargestellt[2]). Als möglicher Fehler in den beobachteten Ablenkungen waren 1894 $\pm$ 5 Proz. angegeben. Dieser Betrag wird neuerdings einigermaßen willkürlich auf $\pm$ 10 Proz. erhöht und in Tafel 1, l. c., ein Geschwindigkeitsverlust entsprechend + 10 Proz. zusammen mit wirklich beobachteten Geschwindigkeitsverlusten eingetragen. Dieses gänzlich unzulässige Verfahren ermöglicht es Herrn Lenard, sich mit der Jahreszahl 1894 an die Spitze derjenigen zu stellen, welche Geschwindigkeitsverluste wirklich beobachtet haben, und zwar, wie die zitierte Äußerung des Herrn Klemperer zeigt, mit gutem Erfolg.

In der erwähnten Schrift unterzieht Herr Lenard die im Berliner Physikalischen Institut in den Jahren 1901 bis 1904 ausgeführten Untersuchungen über Kathodenstrahlen einer mehr als lebhaften Kritik, er

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 532, 1925.

[2]) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Abh. d. Heidelberger Akad. d. Wissensch. 1918, S. 54.

spricht von verfehlter Spekulation, Fälschung der Geschwindigkeitsmessung, quantitativem Mißerfolg u. a. Diese Kritik richtet sich in erster Linie gegen den Gebrauch der Influenzmaschine zur Erzeugung homogener Kathodenstrahlen. Hierüber sagen die Herren Alberti und Zickner[1]), welche neuerdings zu Aufnahmen mittels der Braunschen Röhre die gleiche Methode benutzt haben: „Die Influenzmaschine ist zur Erzeugung homogener Kathodenstrahlen zuerst im Berliner Physikalischen Institut benutzt worden [E. Gehrcke, Ann. d. Phys. (4) **8**, 81, 1902; G. Leithäuser, ebenda **15**, 283, 1904]. Gegen diese Anordnung hat Lenard den Einwand erhoben, daß die Influenzmaschine keine konstante Spannung liefert. Es sollen ungewollte Schwingungsvorgänge von starker Intensität auftreten, welche einen entsprechenden Wechsel in der Geschwindigkeit der Strahlen bedingen. Wäre diese Anschauung richtig, so müßten die abgelenkten Kathodenstrahlen auf dem Fluoreszenzschirm einen sehr viel breiteren Fleck ergeben als die unabgelenkten. Von einer derartigen Erscheinung war bei der vorliegenden Untersuchung nichts zu bemerken, ebensowenig wie dies in den Fig. 2 und 3 der Gehrckeschen und in den Fig. 2a und 2b der Leithäuserschen Arbeit, l. c., der Fall ist."

In der Tat fand z. B. Leithäuser, l. c., daß die durch ein Loch im Blättchen gegangenen Strahlen im Magnetfeld nur abgelenkt, nicht dispergiert wurden, was beweist, daß die auffallenden Strahlen homogen waren; daß aber die durch das Blättchen gegangenen Strahlen dispergiert wurden, also inhomogen geworden waren, und zwar in um so höherem Maße, je kleiner die Geschwindigkeit der auffallenden Strahlen. Dies ist neuerdings wieder durch die nach ganz anderer Methode angestellten Versuche des Herrn Klemperer völlig bestätigt. Verschiedene Elektronen, die das Blättchen mit derselben Geschwindigkeit treffen, werden also beim Durchgang durch dasselbe verschieden beeinflußt. Dies erklärt sich dadurch, daß sie eine verschiedene, nach Wahrscheinlichkeitsprinzipien zu berechnende Zahl von Stößen erleiden, wie ich näher begründet habe[2]).

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Kritik des Herrn Lenard ebenso unbegründet ist wie seine allgemeine Behauptung, daß „die Geschwindigkeitsverluste in der Materie bei Strahlendurchgang in ursprünglicher Richtung nahe einheitlich sind".

Charlottenburg, den 20. November 1925.

---

[1]) E. Alberti und G. Zickner, Jahrb. d. drahtlosen Telegraphie u. Telephonie **19**, 2, 1922. Mitteil. a. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt. Siehe übrigens auch H. Starke, Phys. ZS. **23**, 404, 1922.

[2]) E. Warburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 9, 1904.

Ultrarote Spektren von Lösungen.

Von **O. Reinkober** in Greifswald.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1925.)

1. Es werden die ultraroten Absorptionsspektren von Wasser, einigen Alkoholen und konzentrierten Lösungen von NH_4Cl in diesen Lösungsmitteln im Wellenlängengebiet von 2 bis 9,5 μ untersucht, außerdem einige Reflexionsspektren von wässerigen Lösungen. — 2. An Lösungen von Ammoniumhalogensalzen wird festgestellt, daß die innere Eigenschwingung des NH_4-Ions (Kations) beim Übergang der festen Substanz in Lösung sich im Gegensatz zu den bisher untersuchten inneren Eigenfrequenzen von Anionen nicht nach größeren, sondern nach kleineren Wellenlängen verschiebt. — 3. An der NH_4-Absorptionslinie bei 7 μ wird ein Einfluß der Lösungsmittel auf die Größe der Verschiebung untersucht. Die Verschiebung ist für die 7 μ-Linie bei fünf verschiedenen Lösungsmitteln innerhalb von einigen hundertstel μ die gleiche, ein merklicher Unterschied in der Beeinflussung der inneren Eigenfrequenz durch die verschiedenen Lösungsmittel also nicht festzustellen.

Die Spektren wurden mit einem lichtstarken Spiegelspektrometer mit Steinsalzprisma und linearer Thermosäule aufgenommen. Das benutzte Drehspulgalvanometer hatte in Verbindung mit der Thermosäule bei 5 Ohm innerem Widerstand eine effektive Voltempfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-9}$ Volt für den kleinsten sicher ablesbaren Skalenteil. Als Strahlungsquelle diente ein Nernstbrenner.

Die Spektren sind in der Weise aufgenommen, daß mindestens in Abständen von 0,1 μ, häufig in noch engeren Intervallen die einzelnen Intensitätswerte beobachtet wurden. Außerdem ist im allgemeinen jeder Punkt der Mittelwert von mehreren zeitlich oft weit auseinanderliegenden Einzelbeobachtungen. Die relativen Spektrometerspaltbreiten sind durchweg in den Figuren mit horizontalen Strichen angegeben. Zur Festlegung der Absolutwerte der Wellenlängen dienten einzelne Normalwellenlängen, und zwar diejenigen der Absorptionsmaxima von Kohlensäure und Wasserdampf der Zimmerluft bei 4,34 bzw. 6,52 μ und die sehr scharfe Absorptionslinie einer dünnen Schicht von Ammoniumchlorid bei 7,04 μ[1]). Eine solche läßt sich ohne Schwierigkeit dadurch herstellen, daß man das Ammoniumchlorid auf eine kleine Flußspat- oder Glimmerplatte durch Sublimation in der erforderlichen Schichtdicke aufträgt. Diese Dicke ist erreicht, wenn die Schicht eben anfängt, für sichtbares

[1]) Der Wert 7,04 μ gegenüber dem früher angegebenen 7,07 ist durch eine Verbesserung der benutzten Dispersionskurve des Steinsalzes begründet. Vgl. hierzu W. W. Coblentz, Scient. Pap. Bur. of Stand. **16**, 701, 1920.

Licht undurchsichtig zu werden und läßt sich ohne Schwierigkeit durch einiges Probieren ermitteln. Die Verwendung derartiger Normalen für die Festlegung des Spektrums läßt gegenüber der häufig gebrauchten Einstellung eines Nullpunktes mit Natriumlicht, auf welche die Trommeleinstellung des Spektrometers bezogen wird, eine merkliche Steigerung der Genauigkeit erreichen und ist mit geringerem Aufwand an Mühe und Zeit durchzuführen. Bei dem CO_2-Absorptionsmaximum, das zufällig an der Grenze der Glasabsorption liegt, ist natürlich zu berücksichtigen, ob man mit einem Glas- oder Metallschirm zum Unterbrechen der Strahlung arbeitet; die oben angegebene Wellenlänge bezieht sich auf letzteren Fall. Bei Verwendung des von mir benutzten Glasschirmes lag das Absorptionsmaximum dagegen bei 4,25 μ; doch wird diese Wellenlänge natürlich mit der Dicke des Glasschirmes etwas variieren. Die Schärfe der genannten Absorptionsmaxima ist ausreichend, um eine Genauigkeit der Wellenlänge von etwa $\pm 0{,}02\,\mu$ zu gewährleisten. Ihre gegenseitige Lage, sowie auch ihr Verhältnis zu den leicht zu untersuchenden Reflexionsmaximis von Quarz bei 8,40 und 9,02 μ wurde öfter kontrolliert und befriedigend konstant gefunden. Die Genauigkeit der in den Kurven und Tabellen angegebenen Wellenlängen hängt jedoch nicht nur von der oben angegebenen Spektrometergenauigkeit, sondern auch von den Kurvenformen ab, so daß bei flachem Maximum oder Minimum die Zuverlässigkeit der angegebenen Werte auch eine etwas geringere sein kann. An besonders in Betracht kommenden Stellen des Spektrums mußte deshalb durch öftere Wiederholung der Messungen die Genauigkeit zu verbessern gesucht werden. Die Abweichungen von den richtigen Werten dürften demnach nirgends mehr als einige hundertstel μ, an Stellen günstiger Kurvenformen nur 0,01 bis 0,02 μ betragen.

Da das Absorptionsvermögen der untersuchten Flüssigkeiten beträchtliche Werte aufweist, konnte nur die Benutzung sehr dünner Schichten für die Absorptionsmessung Erfolg versprechen.

Die Flüssigkeiten wurden zwischen zwei Flußspatplatten gebracht, deren gegenseitige Entfernung durch dazwischengelegte Haardrähte von 20 μ Stärke reguliert wurde. Bei Verwendung der Alkohole erwies es sich als nötig, die Fuge am Rande der aufeinandergelegten Platten äußerlich zu verkitten, um ein Verdunsten der Flüssigkeit während der Messungsreihe zu verhindern. Es wurden dann die Strahlungsintensitäten verglichen, die das Galvanometer anzeigte, wenn einmal die Flußspatplatten mit der Flüssigkeitsschicht und andererseits nur die direkt aufeinandergelegten Platten sich im Strahlengang befanden. Besondere

Versuche zeigten, daß Interferenzen als Störungsquelle nicht in Betracht kommen konnten. Da es im wesentlichen hier nur auf die Wellenlängen der Absorptionsfrequenzen ankam, konnte auf eine Korrektion der durchgelassenen Intensitäten wegen der Reflexionsverluste an den Plattenoberflächen verzichtet werden. Aus dieser Vernachlässigung erklärt sich auch das Ansteigen der Durchlässigkeitskurven an einzelnen Stellen, besonders im kurzwelligen Gebiet, auf mehr als 100 Proz. Denn die Re-

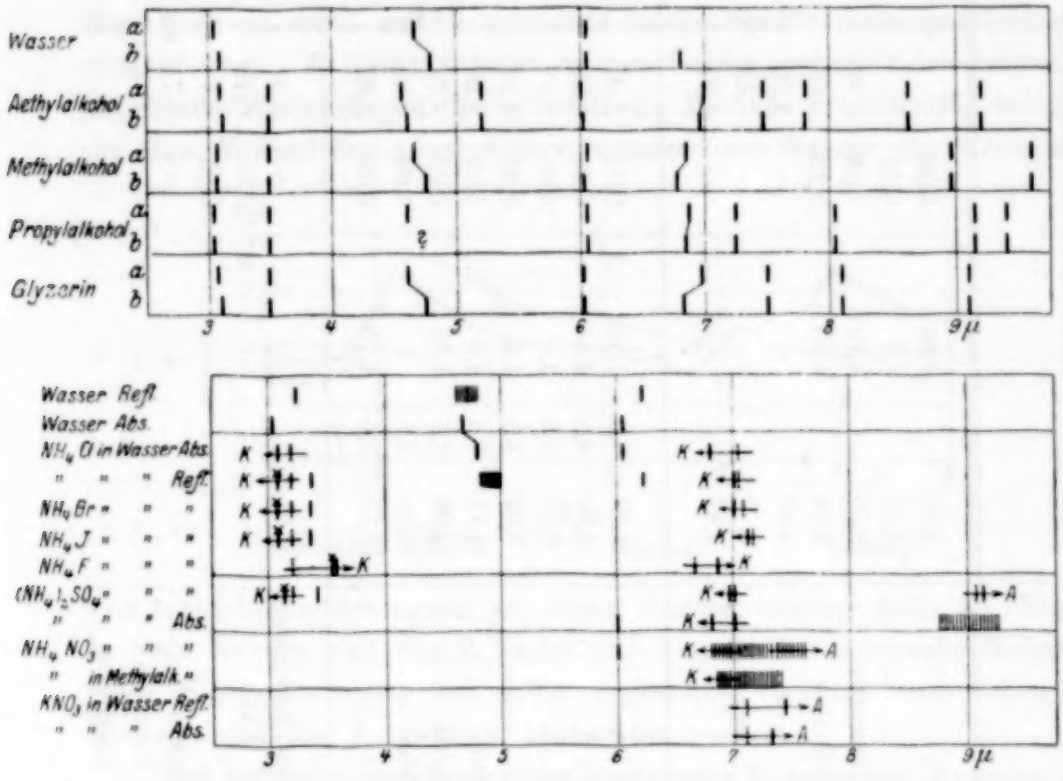


Fig. 1.

flexionsverluste sind natürlich geringer, wenn sich eine Flüssigkeit mit einem Brechungsexponent größer als 1 zwischen den Platten befindet, als wenn diese durch eine Luftschicht getrennt sind.

Die beobachteten Spektren sind als Linienspektren in Fig. 1 ohne Berücksichtigung der Intensitäten der einzelnen Linien eingetragen und mit den Zahlenwerten ihrer Wellenlänge in der Tabelle zusammengestellt, während die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien sich aus den weiteren Figuren entnehmen lassen (Fig. 3 und 6).

Das Reflexionsspektrum von Wasser zeigt zunächst die aus früheren Untersuchungen bekannten Verhältnisse (Fig. 1 und 2). Scharfe Reflexionsmaxima finden sich bei 3,23 und 6,22 μ. Rubens und Laden-

Tabelle der Eigenfrequenzen.

Reflexion des festen Salzes														
			Wasser, Absorption	3,01		4,66		6,05						
			„ Reflexion	3,23		4,7		6,22						
3,20	7,01		NH_4Cl in Wasser, Absorption .	3,09		4,79		6,05	6,80					
3,20	7,04		„ „ „ Reflexion . .	3,08		4,85		6,22	7,01					
3,20	7,07		NH_4Br „ „ „ . .	3,07		—		—	7,00					
3,2	7,14		NH_4J „ „ „ . .	3,07		—		—	7,12					
3,2	6,65		NH_4F „ „ „ . .	3,57		—		—	6,87					
			Äthylalkohol	3,09	3,5	4,55	5,2	6,00	7,00		7,47	7,81	8,63	9,2
			Methylalkohol	3,07	3,5	4,65		6,06	6,85		8,97	9,6		
			Propylalkohol	3,04	3,5	4,6		6,05	6,87		7,25	8,05	9,15	9,40
			Glycerin	3,07	3,5	4,6		6,02	6,97		7,5	8,1	9,0	
3,20	7,01		NH_4Cl in Äthylalkohol	3,11	3,5	4,6	5,2	6,03	6,96		7,48	7,8	8,63	9,2
3,20	7,04		„ „ Methylalkohol	3,06	3,5	4,76		6,03	6,77		8,96	9,6		
3,20	7,04		„ „ Propylalkohol	3,04	3,5	?		6,06	6,84		7,25	8,05	9,15	9,40
3,20	7,01		„ „ Glycerin	3,10	3,5	4,75		6,02	6,82		7,5	8,1	9,0	
3,3	7,04	(NH_4)	$(NH_4)_2SO_4$ in Wasser, Reflexion	3,13		—		—	6,97		9,12			
9,04		(SO_4)	„ „ „ Abs. . .	—		—		6,01	6,79		8,75	bis	9,25	
7,00		(NH_4)	NH_4NO_3 „ „ „ . .	—		—		6,05	6,7	bis	7,8			
7,39		(NO_3)	„ in Methylalkohol, Abs.	—		—		—	6,7	bis	7,6			
7,10			KNO_3 in Wasser, Reflexion . .	—		—		—			7,44			
7,10			„ „ „ Absorption .	—		—		—			7,22			

burg[1]) geben für diese Wellenlänge die Werte 3,25 und 6,21 an, mit denen die hier gefundenen Werte gut übereinstimmen. F. Gehrts[2]) findet die Werte 3,2 und 6,2 μ. Das Reflexionsvermögen für die Wellenlängen der Maxima ist bei den früheren Messungen zu 3,90 und 2,50 Proz. bzw. 4,35 und 2,42 Proz. angegeben, während in den vorliegenden Kurven die Intensitäten 3,4 und 2,4 Proz. aufweisen. Der geringere Wert bei der kleineren Wellenlänge, ebenso wie das Fehlen des von Gehrts und Ångström angegebenen, unmittelbar vor einem Maximum liegenden Minimums ist wohl auf Unterschiede in der Spektrometerspaltbreite zurückzuführen. F. Gehrts hatte in dem Gebiet zwischen den beiden angegebenen Wellenlängen keine weiteren Maxima konstatiert, trotzdem aus dem Verlauf des Absorptionsvermögens von Wasser das Vorhanden-

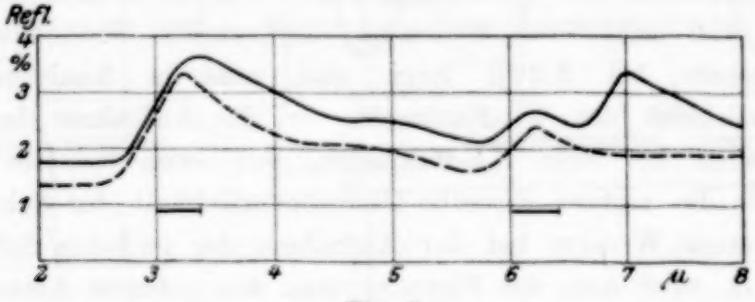


Fig. 2.
Reflexion NH_4Cl. – – – Wasser. ——— Lösung.

sein einer Eigenschwingung in dieser Gegend sichergestellt ist (Fig. 6). In den Kurven der Fig. 2 findet sich durch eine schwache Erhebung diese Eigenschwingung bei 4,7 μ angedeutet, wo sie auch schon von Rubens und von Ångström beobachtet wurde.

Das Reflexionsspektrum einer gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid in Wasser zeigt die ausgezogene Kurve von Fig. 2. Zu den Frequenzen des reinen Wassers tritt hier die Ammoniumschwingung bei 7,01 μ, gegen die Frequenz der Reflexion an der festen Substanz um einige hundertstel μ nach kürzeren Wellen verschoben. (Die Verschiebungsrichtung der Frequenz beim Übergang der festen Substanz in Lösung ist in der Spektrentafel Fig. 1 überall durch einen Pfeil gekennzeichnet.) Von den Wasserfrequenzen erscheint die bei 6,22 μ in der Lösung an derselben Stelle. Das schwache Maximum bei 4,7 μ scheint nach längeren Wellen zu wandern, genaue Angaben lassen sich hier allerdings wegen der Flachheit der Kurvenerhebungen nicht machen. In

[1]) Rubens und E. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 16, 1909.
[2]) F. Gehrts, Ann. d. Phys. **47**, 1059, 1915.

der Gegend bei 3 μ haben wir die höchste Erhebung der Kurve bei 3,36 μ. Wie früher gezeigt[1]), ist diese Wellenlänge jedoch nicht als die der Resonanzlage zugehörige anzusehen. Bei der hier vorliegenden Kurvenform, die von kurzen Wellen kommend einen steilen Anstieg besitzt und nach Überschreiten des Maximums ganz allmählich abfällt, hat die Spaltbreite des Spektrometers großen Einfluß auf die Lage des Maximums in dem Sinne, daß letzteres mit abnehmender Spaltbreite stark nach kürzeren Wellen verschoben wird. Ein zur quantitativen Orientierung mit größeren Intensitäten, als sie hier zur Verfügung standen, angestellter Versuch zeigte, daß beim Übergang von der hier benutzten Spaltbreite von relativ 0,38 μ zu einer solchen von 0,07 μ sich die Lage des Reflexionsmaximums um 0,28 μ nach kürzeren Wellen verschiebt, so daß die wahre Lage des Reflexionsmaximums für die Lösung bei 3,08 μ zu suchen ist. Da die durch ein viel schärferes Maximum dargestellte Resonanzstelle des reinen Wassers bei 3,23 μ liegt und man in Analogie zu der Unveränderlichkeit des 6 μ-Maximums bei der Aufnahme der gelösten Substanz auch bei dem 3 μ-Maximum, das etwa dieselbe Struktur aufweist wie das erstere, dieselbe Unveränderlichkeit der Schwingungszahl des reinen Wassers bei der Aufnahme der gelösten Substanz annehmen darf, wird man der Eigenfrequenz des gelösten Ammoniumions die Wellenlänge von 3,08 μ zuzuschreiben haben, kann also auch hier eine Verschiebung nach kürzeren Wellen gegenüber der festen Substanz feststellen. Dieses Wandern der Wellenlänge nach kleineren Werten ist auffallend, da an den bisher in dieser Beziehung untersuchten Substanzen beim Übergang in Lösung eine Verschiebung der inneren Eigenfrequenzen nach längeren Wellen gefunden wurde[2]). Diese Erscheinung läßt sich vielleicht damit in Verbindung bringen, daß es sich bei allen Salzen, bei denen die letztere Verschiebungsrichtung festgestellt wurde, um innere Eigenfrequenzen eines komplexen Anions handelte, während wir es bei den Ammoniumhalogenen mit dem Kation als komplexer Gruppe zu tun haben. Als Kontrolle wurde nochmals die Lage des Reflexions- und außerdem des Absorptionsmaximums bei 7 μ für KNO_3, bei dem nur die dem Anion zugehörige Wellenlänge zu erwarten ist, geprüft. Für die Reflexionswellenlänge ergab sich (Fig. 3) 7,44 μ, während Gehrts (l. c.) 7,5 μ angibt. Die feste Substanz zeigt nach Pfund und Coblentz[3])

---

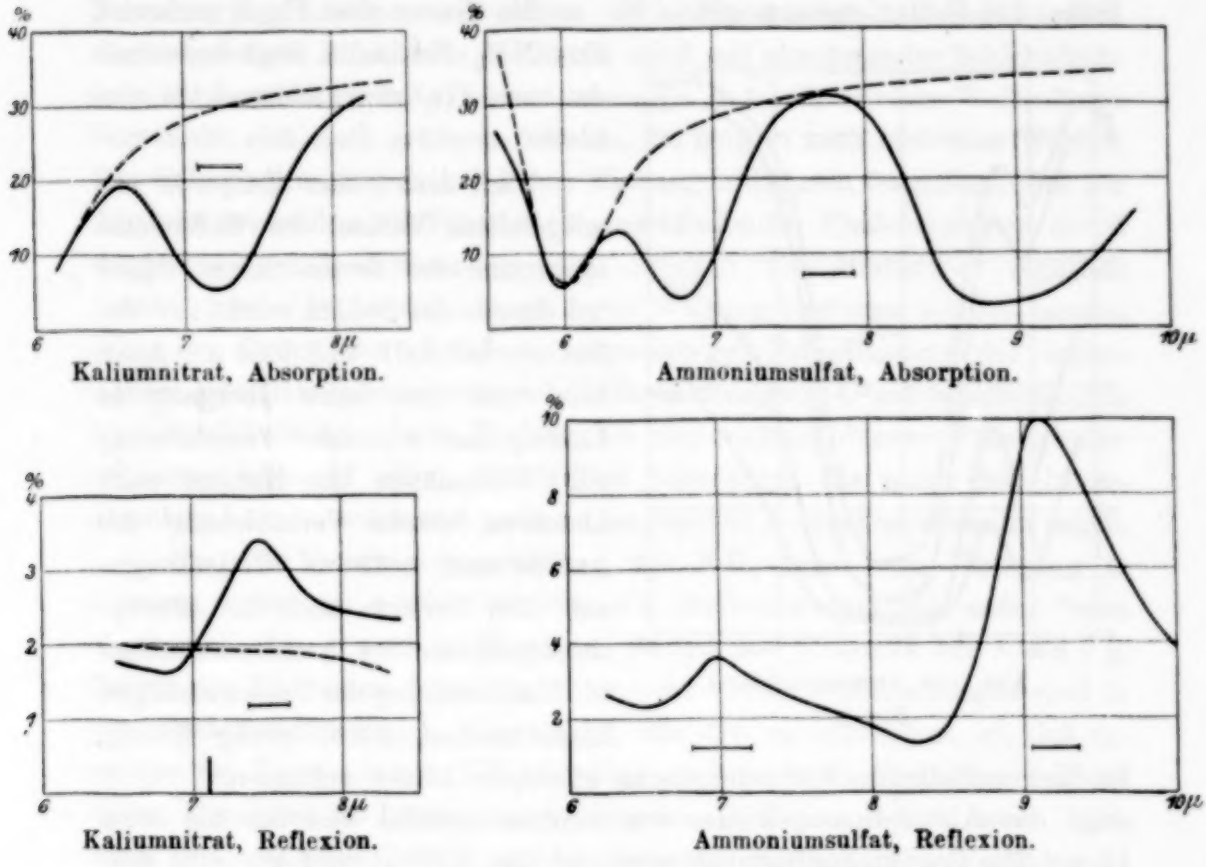
[1]) O. Reinkober, ZS. f. Phys. **3**, 323, 1920.

[2]) Vgl. besonders F. Gehrts, l. c.

[3]) A. H. Pfund, Astrophys. Journ. **24**, 19, 1906; W. W. Coblentz, Investigations of Infrared Spectra V, 1908.

selektive Reflexion bei 7,05 bzw. 7,15 μ, im Mittel also 7,10 μ. Das Absorptionsmaximum liegt bei 7,22 μ, also auch die Absorption, welche die selektive Wellenlänge gegenüber der Reflexion nach kurzen Wellen verlegt angibt, zeigt noch eine bedeutende Verlängerung der Welle beim Übergang der Substanz in Lösung.

Um die entgegengesetzte Verschiebung der inneren Eigenschwingungen von Anion und Kation weiter zu untersuchen, erschienen solche Salze am



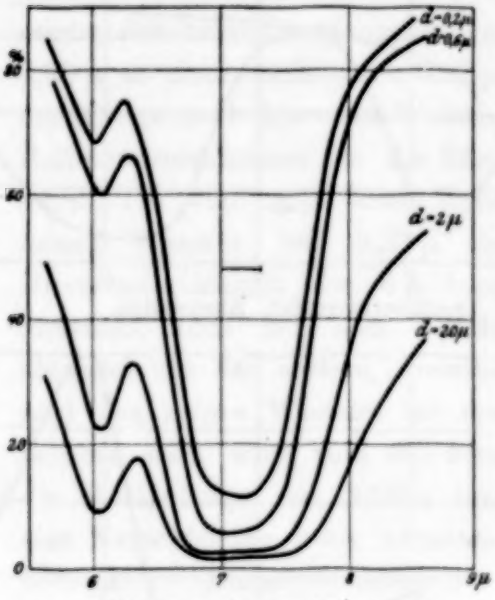
Kaliumnitrat, Absorption. Ammoniumsulfat, Absorption.

Kaliumnitrat, Reflexion. Ammoniumsulfat, Reflexion.

Fig. 3. – – – – Wasser ——— Lösung konz.

geeignetsten, die aus beiden Ionen gleichzeitig zusammengesetzt sind, z. B. Ammoniumsalze verschiedener Säuren. In der erwähnten Abhandlung von F. Gehrts ist schon die Reflexionskurve von wässeriger Ammoniumnitratlösung mitgeteilt, die, was dort nicht beachtet ist, bei 6,9 oder 7,0 μ einen Knick aufweist, welcher der Einwirkung der NH_4-Frequenz zuzuschreiben ist; die NO_3-Frequenz gibt Gehrts mit 7,5 bis 7,55 μ an. Wie ich früher festgestellt habe, liegen die entsprechenden Reflexionsmaxima von festem NH_4NO_3 bei 7,00 und 7,39 μ. Während bei der letzteren Schwingung (NO_3) in Lösung eine deutliche Vergrößerung der Wellenlänge zu bemerken ist, zeigt erstere (NH_4) eine solche sicher

nicht, sondern es scheint im Gegenteil eine schwache Verschiebung nach kleineren Wellenlängen vorhanden zu sein. — Als zweites Salz, bei dem beide Ionen zusammengesetzte Struktur haben, wurde Ammoniumsulfat auf Reflexion und Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 6 und 10 μ geprüft. Als Eigenfrequenzen finden sich bei Reflexion an der konzentrierten Lösung 6,97 (NH_4) und 9,12 μ (SO_4). F. Gehrts (l. c.) hat das langwellige Maximum derselben Lösung bei 9,1 festgestellt mit der gleichen Höhe des Reflexionsvermögens, wie es die Kurve der Fig. 3 aufweist. Das NH_4-Maximum liegt außerhalb des von Gehrts untersuchten Gebietes.



Abs. von Ammoniumnitrat.
Fig. 4.

Nach dem früher (l. c.) von mir mitgeteilten Verlauf des Reflexionsspektrums des festen Salzes liegen bei diesem die Stellen selektiver Reflexion bei 7,01 und 9,04 μ. Auch hier tritt also beim Übergang in Lösung eine schwache Verschiebung der Wellenlänge des Kations nach kleineren, starke Verschiebung des Anions nach größeren Wellenlängen auf. Der Versuch, auch das Absorptionsspektrum des Ammoniumsulfats zur Untersuchung der Verschiebungen heranzuziehen, hatte wenig Erfolg, da hier auffallende Verbreiterungen einzelner Linien auftreten. Fig. 3 zeigt das Absorptionsspektrum von Ammoniumsulfat von 5,5 bis etwa 10 μ. Die Ammoniumfrequenz erscheint bei 6,80 μ, und zwar in derselben Schärfe und Wellenlänge, wie sie z. B. das Absorptionsspektrum von Ammoniumchlorid aufweist (Fig. 5). Die Genauigkeit, mit der die Absorptionskurve des $(NH_4)_2SO_4$ die Wellenlänge abzulesen gestattet, ist etwa dieselbe, wie bei der Reflexionskurve dieses Salzes (Fig. 2 und 3), aus welcher die Wellenlänge für das Kation mit 6,97 μ zu entnehmen ist. Anders verhält es sich mit der dem Anion zugehörigen Linie, die in der Absorptionskurve eine auffallende unsymmetrische Verbreiterung erfährt. Noch auffallender tritt dies bei Ammoniumnitrat in Erscheinung (Fig. 4), bei dessen Absorptionsspektrum die näher als beim Sulfat benachbarten bei 6,80 und etwa 7,4 bis 7,5 μ zu erwartenden Linien überhaupt nicht mehr getrennt, sondern als zusammenhängende breite Bande erscheinen,

trotzdem die Spaltbreite klein genug ist, um z. B. die angenähert ebenso eng zusammenliegenden Linien 6,00 und 6,80 (Sulfat, Fig. 3) noch einwandfrei trennen zu können. Die gleiche Erscheinung wird beobachtet, wenn das Salz statt in Wasser in Methylalkohol gelöst ist (Fig. 6, Methylalkohol).

Es lag nahe, zu versuchen, durch Verkleinerung der Dicke der absorbierenden Schicht eine geringere absolute Absorption und damit eine Trennung der Linien zu erreichen. Wie Fig. 4 zeigt, trat dabei jedoch der umgekehrte Effekt ein; die Bande wird mit abnehmender Schichtdicke (von 20 μ auf etwa 0,2 μ) immer schmaler, d. h. die kürzere Wellenlänge verschiebt sich nach größeren Werten, die längere nach kleineren Werten. Die Schichtdicke wurde bei diesen Messungen dadurch festgelegt, daß der Abstand der beiden die Flüssigkeit einschließenden Flußspatplatten durch dazwischen- und aufeinandergelegte Streifen von Blattsilber reguliert wurde, dessen Dicke angenähert durch Wägung bestimmt werden konnte. Über den Grund der scheinbaren gegenseitigen Beeinflussung der beiden Linien, welche möglicherweise auf die Einwirkung von Oberflächenschichten zurückzuführen ist, deren Einfluß bei den extrem dünnen Flüssigkeitsschichten sich auf einen großen Teil oder sogar die ganze Schicht erstrecken könnte, wäre erst nach umfangreichen Versuchen etwas zu sagen.

Um die Verschiebungsrichtung des NH_4-Ions beim Übergang in Lösung weiter zu prüfen, wurden die Reflexionsspektren außer beim Ammoniumchlorid auch am Bromid, Jodid und Fluorid bei 3 und 7 μ, ferner das Sulfat auch bei 3 μ untersucht. Die Verschiebungen sind in der Spektrentafel Fig. 1 eingetragen, aus der zu entnehmen ist, daß zunächst bei 7 μ die innere NH_4-Schwingung auch beim Bromid und Jodid beim Übergang in Lösung nach kürzeren Wellen wandert, wenn auch zum Teil, wie beim Chlorid, nur um geringere Beträge. Eine Veränderung nach der langwelligen Seite hin ist bei keinem dieser Salze zu konstatieren. Der Verlauf des Reflexionsvermögens bei 3 μ hat bei den Halogeniden sowie beim Sulfid wieder die schon beim Chlorid beschriebene unsymmetrische Form (Fig. 2), die eigentlich nur ein sprunghaftes Übergehen zu höheren Reflexionswerten darstellt, bei dem, um die richtige Lage des Maximums zu erhalten, eine Korrektion auf genügend schmale Spaltbreite unerläßlich ist. Nach Ausführung dieser Korrektion (vgl. Fig. 1 und Tabelle) ergeben sich auch an diesen NH_4-Linien durchweg Verschiebungen nach kürzeren Wellen gegenüber der Reflexion an der festen Substanz. Das entgegengesetzte Verhalten zeigt aber das NH_4-Ion in der Lösung des Fluorids. Dessen Reflexionsspektrum zeigt bei 3 μ

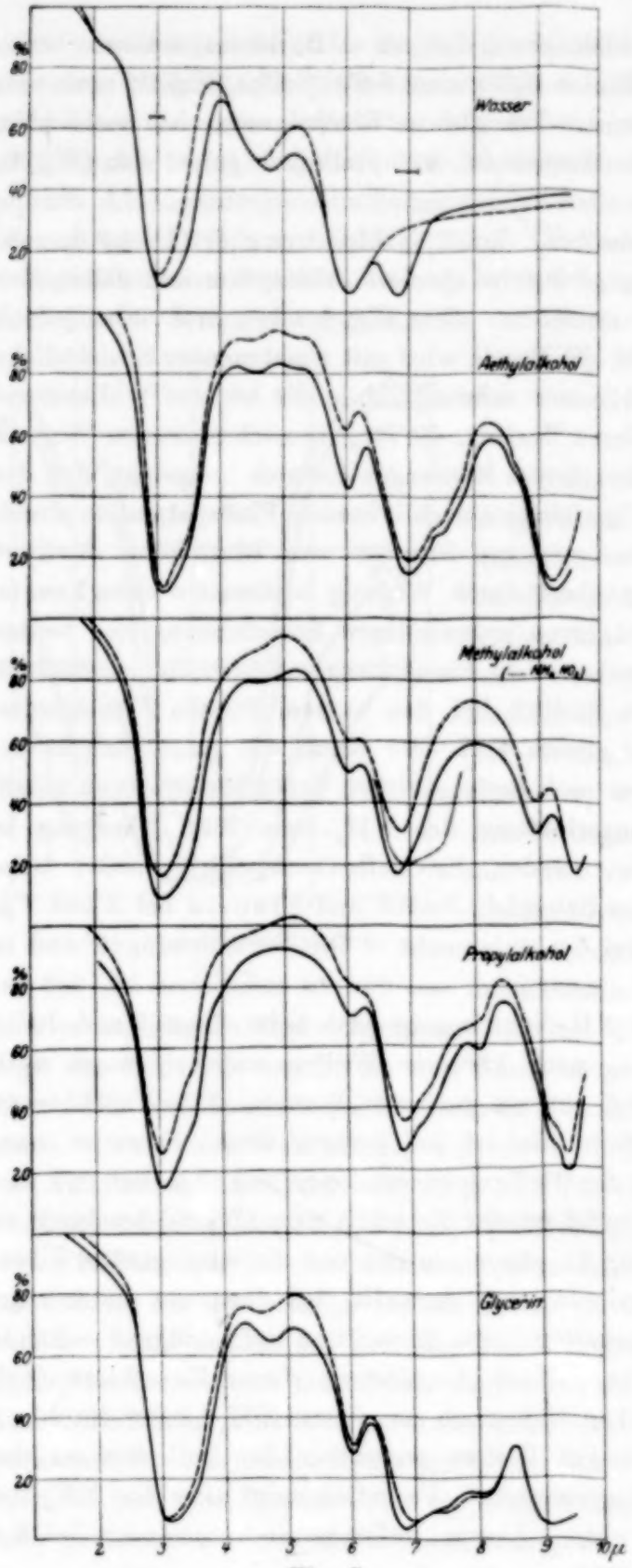


Fig. 5.

schon ohne Korrektion die Wasser- und die Ammoniumlinien deutlich getrennt und jede so weit symmetrisch gegen ihre Schwerlinie, daß die Korrektion nur einen kleinen Betrag erreicht. Sowohl bei 3 wie bei 7 μ erleidet die Eigenschwingung des NH_4F beim Übergang in Lösung eine verhältnismäßig große Verschiebung nach längeren Wellen, im Gegensatz zu den anderen Halogenverbindungen. Das Kation wird beim Fluorid, wie früher gezeigt wurde, auch schon im festen Zustande durch das Halogen in anderer Weise beeinflußt, wie bei den übrigen drei Halogeniden des Ammoniums. Dies zeigt am deutlichsten die Reihenfolge der Wellenlänge der 7 μ-Schwingung, deren Wert nur beim Fluorid beträchtlich von dem Durchschnittswert der anderen Salze abweicht und aus der Reihenfolge herausfällt: Die Wellenlängen dieser Eigenschwingungen sind bzw. beim Chlorid 7,04 μ, Bromid 7,07 μ, Jodid 7,14 μ, Fluorid 6,65 μ.

Die Aufnahme der in Fig. 5 wiedergegebenen Absorptionsspektren der wässerigen und alkoholischen Lösungen von Ammoniumchlorid wurde in der Absicht unternommen, einen Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Verschiebung der Wellenlängen innerer Eigenfrequenzen der in Lösung gehenden Substanzen zu untersuchen. Nimmt man an, daß — wenigstens zum Teil — diese Verschiebung auf den Einfluß der umgebenden Moleküle des Lösungsmittels zurückzuführen ist, so wären für sie verschiedene Werte bei verschiedenen Lösungsmitteln zu erwarten. Besonders könnte sich der Einfluß der verschiedenen Dielektrizitätskonstanten der letzteren bemerkbar machen.

Die Fig. 5 zeigt zunächst als gestrichelte Kurven die Absorptionsspektren der reinen Lösungsmittel Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol, Propylalkohol und Glycerin. Das schon häufig untersuchte Wasserspektrum zeigt die beiden Hauptschwingungen bei 3,04 und 6,05 μ und die dazwischenliegende schwächere bei 4,66 μ in guter Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, von denen die zuverlässigsten wohl die von Rubens und Ladenburg[1]) an dünnen Seifenlamellen gefundenen Werte sind, die mit 3,06, 4,70 und 6,05 μ angegeben werden.

Über die Absorptionsspektren der Alkohole finden sich Angaben bei Coblentz[2]). Doch sind diese Flüssigkeiten im wesentlichen nur im ganz kurzwelligen Gebiet untersucht, das für den hier vorliegenden Zweck nicht in Betracht kommt. Nur für Äthylalkohol gibt Coblentz eine weiter ins langwelligere Gebiet gehende Kurve. Er findet an einer 40 μ starken Flüssigkeitsschicht Absorptionsmaxima, die in der folgenden Zusammenstellung den früher von Ransohoff[3]) und den hier gefundenen gegenübergestellt sind:

Coblentz	Ransohoff	Reinkober
3,45 (komplex)	3,0	3,09
5,95 (schwach)	3,43	3,5
7,3 (komplex)	5,2	5,2
	6,9	7,00
	7,22	7,47
	7,5	7,81
		8,63
		9,2

Die von Coblentz angegebenen Werte scheinen danach nicht besonders zuverlässig zu sein.

[1]) Rubens und Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 16, 1919.
[2]) W. W. Coblentz, Investigations.
[3]) Ransohoff, Diss. Berlin 1896.

Ransohoff hat auch die Spektren der übrigen hier verwendeten Alkohole im Bereich bis etwa 7 μ untersucht. Die in den Kurven der Fig. 6 nur angedeutete Schwingung bei 3,5 μ findet er, da er in diesem Gebiet mit größerer Dispersion arbeitete, von der Hauptschwingung gut getrennt bei 3,43 μ.

Der langwelligere Teil der Spektren zeigt angenäherte Übereinstimmung. Doch fehlt in seinen Kurven mit Ausnahme von Glycerin die in Fig. 6 bei allen Substanzen auftretende Schwingung bei 6,05 μ, welche in ihrer Beziehung zu der bei 3 μ auftretenden von besonderem Interesse ist.

Die Spektren der verschiedenen Alkohole haben bis 7 μ durchweg den gleichen Typus. Die Hauptbande mit der Wellenlänge 3,05 μ, die wohl als innere Eigenfrequenz der Hydroxylgruppe zu deuten ist, liegt bei den Alkoholen an derselben Stelle wie bei Wasser, ist jedoch bei ersteren von einem schwächeren Trabanten bei etwa 3,5 μ begleitet. Eine zweite charakteristische intensive Bande ist bei allen Alkoholen in dem Gebiet zwischen 6,85 und 7,00 μ zu verzeichnen. Bei Äthylalkohol allein findet sich außerdem die schwache, schon von Ransohoff an derselben Stelle beobachtete Schwingung bei 5,2 μ. Die auch bei Wasser zu beobachtenden Absorptionsmaxima bei 4,66 und 6,05 finden sich in den vier Kurven ebenfalls, und zwar besonders ausgeprägt bei Glycerin. Da mit Ausnahme des Äthylalkohols, der einige Prozent Wasser enthielt, die Flüssigkeiten wasserfrei waren, sind auch diese beiden Schwingungen nicht nur für das Wasser, sondern auch für die Alkohole charakteristisch. Danach sind wohl mit Sicherheit die Frequenzen bei 3,05, 6,05 und 4,66 μ als innere Eigenschwingungen der OH-Gruppe anzusprechen — von ersteren beiden vielleicht die eine als Oberschwingung der anderen.

Bei längeren Wellen als 7 μ finden sich unregelmäßig verteilte Banden, in deren Einteilung erst bedeutend erweitertes Beobachtungsmaterial Licht bringen könnte.

Im Vergleich mit den Absorptionsspektren der reinen Lösungsmittel zeigen die ausgezogenen Kurven der Fig. 6 die Absorption der zugehörigen gesättigten Lösungen von Ammoniumchlorid in gleicher Schichtdicke wie die der Lösungsmittel. Da die Alkohole auch bei gesättigter Lösung nur wenige Prozent des Salzes enthalten, und die infolge des Salzgehaltes zu erwartenden Minima angenähert mit Absorptionsgebieten der Lösungsmittel zusammenfallen, war als Vorversuch zunächst festzustellen, ob bei geringen Konzentrationen des Salzes ein Effekt der NH_4-Schwingung überhaupt beobachtbar sein würde. Zu diesem Zwecke wurden an wässerigen Lösungen von 26, 12, 3 und 1 Proz. Ammoniumchloridgehalt

die Absorption zwischen 5,5 und 7,2 μ untersucht, wo reines Wasser selbst schon einen beträchtlichen Absorptionskoeffizienten aufweist. Trotzdem macht sich die übergelagerte NH_4-Absorption (Fig. 6) schon bei einer Konzentration des Salzes von 3 Proz. durch ein ausgesprochenes Minimum, aber auch schon bei 1 Proz. durch eine deutliche Einsenkung der Kurve bemerkbar. Eine Verschiebung der Wellenlänge mit Änderung der Konzentration, wie sie bei der Reflexion auftritt [F. Gehrts][1]), ist hier nicht zu beobachten. Die Kurven zeigen, daß trotz der geringen Konzentration also auch bei den Alkoholen ein merklicher Effekt zu erwarten war.

Ganz allgemein macht sich der Einfluß der gelösten Substanz dahin geltend, daß durch diese in den anormalen Gegenden der Spektren das Absorptionsvermögen erhöht wird, in den Gebieten, in denen Absorptionsmaxima fehlen, wie bei Wasser jenseits 7,5 μ, erniedrigt sich der Extinktionsindex.

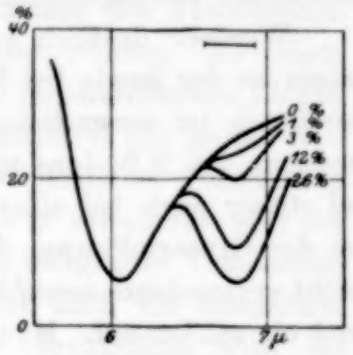


Fig. 6.

Die innere Eigenfrequenz des NH_4-Ions äußert sich bei den festen Salzen in der selektiven Reflexion bei 7,04 μ, während die gesättigte wässerige Lösung in Reflexion diese Wellenlänge bei 7,01 μ zeigt, also, wie schon oben besprochen, nach kürzeren Wellen verschoben. Das entsprechende Absorptionsmaximum der wässerigen Lösung erscheint hier nun bei 6,80 μ. Bei den Alkoholen überlagert sich der inneren Eigenfrequenz von NH_4 dicht benachbart eine Eigenfrequenz des Lösungsmittels, doch läßt sich das Auftreten der ersteren trotzdem mit Sicherheit aus den Absorptionskurven entnehmen. Am schwächsten prägt sich die NH_4-Schwingung in der Lösung von Äthylalkohol aus (gelöst sind hier 2 Proz. Ammoniumchlorid). Immerhin läßt sich aber feststellen, daß die Schwingung innerhalb des Bereiches zwischen 6,80 und 7,0 μ liegen muß, da außerhalb dieses Gebietes von dem nach den Vorversuchen sicher zu erwartenden Effekt des gelösten Salzes nichts zu bemerken ist. Deutlicher kommt die Einwirkung des Ammoniumsalzes schon bei Methyl- und auch Propylalkohol zum Ausdruck in einer schwachen Verschiebung der tiefsten Stelle des gemeinsamen Maximums nach links und einer relativ größeren Erhöhung der Absorption, trotzdem bei der Propylalkohollösung die Konzentration nur weniger als 1 Proz. beträgt. In

[1]) l. c.

Methylalkohol sind dagegen bei Sättigung 4,5 Proz. des Salzes enthalten. Beiden Kurven ist zu entnehmen, daß in der Lösung die innere Eigenfrequenz des Ammoniumions nicht mehr als höchstens einige hundertstel μ von der des in Wasser gelösten Ions verschieden sein kann. Noch sicherer läßt sich die Lage der Ammoniumfrequenz in Lösung mit Glycerin als Lösungsmittel feststellen (Konzentration 10 Proz.). Hier tritt ganz ausgeprägt neben der dem Lösungsmittel zugehörigen Schwingung von 6,97 μ ein unverkennbares neues Minimum von 6,82 μ auf, dessen Abstand von der Wellenlänge der ersteren Schwingung die Fehlergrenze der Messungen weit überschreitet, sich aber von der Wellenlänge des in Wasser gelösten Ions praktisch nicht unterscheidet. Man kommt also zu dem Schluß, daß die innere Eigenfrequenz des gelösten Ions in den verschiedenen Lösungsmitteln dieselbe bleibt.

Weniger deutlich erscheint der Einfluß des gelösten Ammoniumsalzes an der Bande bei 3 μ, an der er sich nur durch eine Verbreiterung der Bande im wesentlichen nach längeren Wellen hin äußert. Die Eigenfrequenz des NH_4-Ions im Kristallverbande liegt hier bei 3,20 μ. Weder bei dieser noch bei einer der benachbarten Wellenlängen — auch nicht bei der Glycerinlösung, die mit ihren 10 Proz. gelösten Salzes ein vielleicht vorhandenes neues Minimum sicher als erkennbar erwarten ließe — tritt ein solches auf. Man muß also wohl annehmen, daß die Ammoniumfrequenz im gelösten Zustand mit der Frequenz des Lösungsmittels zusammenfällt, also auch hier im wesentlichen unabhängig von der Natur des Lösungsmittels bei etwa 3,1 μ liegt.

Die Eigenfrequenzen der Lösungsmittel jenseits von 7 μ werden innerhalb der Genauigkeit, mit der sich ihre Wellenlängen angeben lassen, durch das Hinzutreten der gelösten Substanz nicht beeinflußt. Ebensowenig wird die Lage des Minimums bei 6 μ beeinflußt, dessen Mittelwert aus allen 10 Spektren 6,04 μ ist, von dem die Einzelwerte nur um 0,01 bis 0,02 im Mittel abweichen. Das schwache Minimum bei 4,7 μ dagegen scheint durch die Einwirkung des gelösten Salzes durchweg nach größeren Wellenlängen verschoben zu werden, es ist aber wahrscheinlich, daß dies Verhalten nicht der Einwirkung der die gelösten Molekeln oder Ionen umgebenden Flüssigkeitsmolekeln zuzuschreiben ist, sondern der Erhöhung des Extinktionskoeffizienten der Lösung gegenüber dem des reinen Lösungsmittels. Diese Erhöhung macht sich in der Gegend geringer Absorption stärker geltend als bei den kräftigen Absorptionsbanden von 3 und 6 μ, bei denen eine Verschiebung nicht zu bemerken ist.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1925.

Die Polarisation des Fluoreszenzlichts von Farbstofflösungen.

Von **Paul Fröhlich**, zurzeit in Baltimore, Md.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1925.)

Bei gleicher Viskosität verschiedener Lösungsmittel ist der Polarisationsgrad verschieden. — Das Einfrieren der Lösung verändert nicht den Polarisationsgrad. — In einigen Fällen ist das reine Lösungsmittel fluoreszierend und sein Fluoreszenzlicht ist auch polarisiert. — Bei Erregung mit verschiedenen Wellenlängen ist der Polarisationsgrad in allen untersuchten Fällen verschieden.

I. Die von F. Weigert[1]) entdeckte Polarisation des Fluoreszenzlichts der Farbstofflösungen ist vielmals untersucht worden. Es zeigte sich, daß bei Erregung mit polarisiertem oder auch unpolarisiertem Lichte, das Fluoreszenzlicht nur in dem Falle der Lösungsmittel mit großer Viskosität bedeutend polarisiert ist. Der Grad der partiellen Polarisation hängt von der Temperatur der Lösung ab, und zwar vermindert sich der Polarisationsgrad mit steigender Temperatur. Bei steigender Temperatur wird auch die Viskosität kleiner; aber es wurde auch ein besonderer Temperatureffekt gefunden[2]). Mit steigender Konzentration wird der Polarisationsgrad kleiner. In Lösungsmitteln mit großer Viskosität sinkt der Polarisationsgrad von einem maximalen Werte bis Null. Dieser maximale Wert ist nach W. L. Lewschin[2]) 35 bis 37 Proz.; P. Pringsheim[3]) hat aber auch 45 Proz. erreicht. In Lösungsmitteln mit kleiner Viskosität wie Wasser, Alkohol, Äther usw. ist der Polarisationsgrad klein oder Null. Die Frage der kolloidalen Lösungsmittel ist bisher nicht genügend eingehend untersucht worden. W. L. Lewschin fand einen Zusammenhang zwischen dem Polarisationsgrad und der erregenden Wellenlänge. Bei einigen Farbstoffen fand er den Polarisationsgrad bei Erregung mit längeren Lichtwellen größer. Doch fand er diesen Zusammenhang nicht allgemein gültig.

Eine theoretische Deutung dieser Erscheinungen ist von F. Perrin[4]) und W. L. Lewschin[5]) gegeben.

---

[1]) F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **1**, 100, 1920.
[2]) Lewschin, ZS. f. Phys. **26**, 274, 1924.
[3]) E. Gaviola und P. Pringsheim, ebenda **24**, 24, 1924.
[4]) F. Perrin, C. R. **180**, 581—583, 1925, Nr. 8.
[5]) W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **32**, 307, 1925.

II. Experimentelle Einrichtung. Das Licht einer Bogenlampe geht durch eine konvexe Linse und ein polarisierendes Nicol, dessen elektrischer Vektor vertikal ist, und trifft auf die Farbstofflösung.

Die Lösung befindet sich entweder in einer zylindrischen Glasröhre oder in einem Glastrog. In einigen Fällen wurde eine dünne Schicht der Lösung getrocknet oder auf eine Glasplatte geschmiert. Die Schichtdicke variierte gemäß der Konzentration von 18 bis 0.05 mm. Sehr oft habe ich aber dieselbe Lösung in verschiedenen Gefäßen und Schichtdicken untersucht.

Die Konzentrationen der Lösungen liegen zwischen 10^{-2} und 10^{-6}.

Im Falle der Zylindergefäße stand die Achse des Zylinders im Fokus des Strahlenbündels, parallel zum erregenden Vektor. Im Falle einer Schicht oder eines Glastroges trifft das parallele Strahlenbündel deren große Fläche.

Der Polarisationsgrad wurde nach der Glasplattenmethode [1]) bestimmt. Ich benutzte vier Platten und berechnete die Polarisationsgrade nach der Pringsheimschen [2]) Formel aus dem Drehungswinkel.

Das zerstreute Licht wurde durch Farbfilter ausgeschlossen [3]).

Zur Erregung benutzte ich eine Reihe verschiedener Filter, so daß die Erregung in verschiedenen Teilen derselben Absorptionsbande, oder in verschiedenen Banden geschah. Die bei der Erregung benutzten Filter werde ich im folgenden mit großen Buchstaben bezeichnen:

A	Filter, gelb,	das durchtretende Licht zwischen $\lambda = 680\,m\mu$ und $\lambda = 610\,m\mu$.
B	Filter, grün,	zwischen $\lambda = 630\,m\mu$ und $\lambda = 490\,m\mu$.
C	Filter, grün,	zwischen $\lambda = 580\,m\mu$ und $\lambda = 470\,m\mu$.
D	Filter, blau,	zwischen $\lambda = 530\,m\mu$ und $\lambda = 420\,m\mu$.
E	Filter, blau,	zwischen $\lambda = 480\,m\mu$ und $\lambda = 360\,m\mu$.
F	Filter, violett,	zwischen $\lambda = 370\,m\mu$ bis in das Ultraviolette.

III. Die Erregungs- und Beobachtungsrichtung. In erster Reihe untersuchte ich, ob der Polarisationsgrad von der Richtung der erregenden Strahlen oder von der Beobachtungsrichtung abhängt oder nicht.

Ich benutzte die Lösungen Fluorescein und Rhodamin B extra in Glycerin. Die Lösungen befanden sich in Zylindergefäßen und ich ging mit der Beobachtungsrichtung, in der Horizontalebene, in Winkel-

---

[1]) R. W. Wood, Phys. Opt. 1914, S. 298—300.

[2]) E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **24**, 24, 1924.

[3]) Die Abschirmung des zerstreuten Lichtes geschah mit der von S. J. Wawilow und W. L. Lewschin (ZS. f. Phys. **16**, 136, 1923) vereinfachten Methode der Stokesschen überkreuzten Lichtfilter.

abständen von 10 zu 10°, vom erregenden Strahlenbündel gerechnet, von 90 bis 0°. Bei Erregung mit polarisiertem Lichte fand ich den Polarisationsgrad, in der Polarisationsebene des erregenden Lichtes, von der Beobachtungsrichtung gänzlich unabhängig. Bei Erregung mit nicht polarisiertem Lichte vermindert sich der Polarisationsgrad im Beobachtungsgebiet von 90 bis 0°, von einem maximalen Werte bis Null. Der normale Wert war in allen Fällen die Hälfte des bei Erregung mit polarisiertem Lichte gewonnenem Polarisationsgrades.

Ebenso untersuchte ich dieselben Lösungen in einem 1,5 mm weiten Glastrog. Auch Fluorescein, Eosin, Phloxin und Rhodamin B extra in wässerigen Lösungen von Gelatine und Gummiarabikum. Die Gelatine- und Gummiarabikumlösungen wurden an einer Glasplatte gänzlich eingetrocknet. Endlich wurde die Lösung von Fluorescein in Zuckersirup auf eine Glasplatte geschmiert.

Das parallele Strahlenbündel trifft die größere Fläche des Troges oder die Fläche der Platten zwischen 90 und 10° in Winkelabständen von 10° in verschiedenen Richtungen. Bei jeder Erregungsrichtung variierte ich auch die Beobachtungsrichtungen. Es zeigte sich bei Erregung mit polarisiertem Lichte in den Polarisationsgraden kein Unterschied [1]).

IV. Die Viskosität der Lösungen. Fluorescein wurde untersucht in Glycerin, in Zuckersirup, in Glykose, in Albumin, in den Lösungen 75 Proz. Wasser mit 25 Proz. Gelatine, 75 Proz. Wasser und 25 Proz. Gummiarabikum, in Wasserglas und in Wasser. Die Temperatur war in allen Fällen 25° C, Erregung durch Filter *E* mit polarisiertem Lichte. Die Konzentrationen waren in den Lösungen einander gleich.

Ich fand für Glycerin, Zuckersirup und Glucose 30 Proz., für Gelatine 13 Proz., für Gummiarabikum 8 Proz., für Albumin 5 Proz., in Wasserglas und Wasser fand ich keine Polarisation.

Tabelle 1. Fluorescein, erregt durch Filter *E*.

Lösungsmittel	Polarisationsgrad Proz.	Viskosität
Zuckersirup	8	0,0426 cm^{-1} g sec^{-1}
Glycerin mit Wasser		0,0690
Gummiarabikum in Wasser . . .		0,1862
Zuckersirup	19	
Glycerin mit Wasser	17	0,1862
Gummiarabikum in Wasser . . .	8	

[1]) F. Weigert und G. Käppler, ZS. f. Phys. **25**, 108, 1925.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß bei gleichem Polarisationsgrad (8 Proz.) die Viskositäten der Lösungsmittel sehr verschieden sind. Die Viskosität der Gelatinelösung wurde nicht bestimmt, aber sie war augenscheinlich bedeutend größer als die der wässerigen Glycerinlösung.

In den Kolloidlösungen ist bei gleicher Viskosität und Konzentration der Polarisationsgrad bedeutend kleiner. Aber ich kann es nicht bestätigen, ob die Beimischung eines Kolloids zur wässerigen Lösung den Polarisationsgrad gänzlich unverändert läßt. Der Polarisationsgrad zeigte eine sukzessive Zunahme mit der Erhöhung des Gelatine- oder Gummiarabikumgehaltes.

Die Gummiarabikumlösung zeigte, an einer Glasplatte gänzlich eingetrocknet, 25 Proz., eine Gelatineplatte 20 Proz. Polarisation.

V. Das Einfrieren der Lösung. Beim Einfrieren der Lösung blieb der Polarisationsgrad unverändert.

Die Lösung Fluorescein in Glycerin wurde untersucht. Einige Tropfen der Lösung wurden auf eine Glasplatte geschüttet und die Platte wurde in ein Vakuummantelgefäß gebracht, in welchem sich unter der Glasplatte flüssige Luft befand; das Gefäß wurde mit einer Glasplatte abgedeckt. In kurzer Zeit friert dann die auf der Platte befindliche Lösung ein und wird dem Glase ähnlich. Die erregenden Strahlen gehen durch das Filter *C* und treffen von oben senkrecht auf die Lösung.

Der Polarisationsgrad war im eingefrorenen Zustand 34 Proz., vor und nach dem Einfrieren derselbe. Die Lösung ist gleich der in Tabelle 2, mit Konzentration 25 bezeichneten.

Fluorescein in Alkohol zeigte ebenso denselben Polarisationsgrad im eingefrorenen Zustand sowohl kurz vor und nach dem Einfrieren, und zwar 29 Proz.

Im Falle Fluorescein in Eis, war der Polarisationsgrad Null.

VI. Das reine Lösungsmittel. In den meisten Fällen ist auch das reine Lösungsmittel fluoreszierend und sein Fluoreszenzlicht ist ebenfalls polarisiert.

Reines Glycerin fluoresziert bei Erregung durch die Filter *E* und *F* blau. Der Polarisationsgrad mit *E* ist 33 Proz., mit *F* 32 Proz.

Ferner fluoresziert reine Glykose; der Polarisationsgrad war mit *E* 31 Proz., mit *F* 32 Proz.

Auch Zuckersirup fluoresziert und das Fluoreszenzlicht ist polarisiert. Der Polarisationsgrad war mit *E* 34 Proz., mit *F* 32 Proz.

Dasselbe fand ich bei Ricinusöl.

Mit Filter *C* wurde bei den reinen Lösungsmitteln keine Fluoreszenz erregt.

Der Polarisationsgrad zeigt hier dieselben Effekte wie bei der Lösung. Die Verminderung der Viskosität durch Beimischung von Wasser und Alkohol oder steigende Temperatur verkleinern den Polarisationsgrad.

Gänzlich getrocknete, reine Gelatine oder Gummiarabikumschichten fluoreszieren uud das Fluoreszenzlicht ist polarisiert. Der Polarisationsgrad war bei Belichtung durch Filter *E* bei Gelatine 26 Proz., bei Gummiarabicum 31 Proz.

In allen obigen Fällen wurde mit polarisiertem Lichte erregt.

Bei anderen reinen Lösungsmitteln habe ich diese Erscheinung nicht bemerkt.

VII. Die erregende Wellenlänge. Um den Zusammenhang des Polarisationsgrades mit der erregenden Wellenlänge zu bestimmen, habe ich Fluorescein, Acridinorange, Monochromatfluorescein, Eosin, Phloxin B, Rhodamin 5 G, Rhodamin 3 B, Rhodamin S und Rhodamin B extra in Glycerin bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen untersucht; ferner auch Fluorescein in Zuckersirup, in Gelatine, in Gummiarabikum und Phloxin in Wasser.

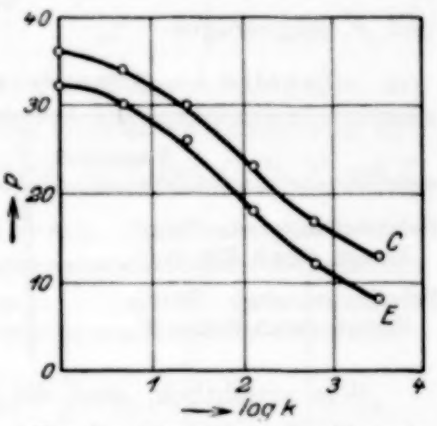


Fig. 1. Fluorescein in Glycerin.

Lewschin[1]) fand, daß die Verschiedenheit der erregenden Wellenlängen den Polarisationsgrad von Fluorescein- und Rodulin-rot-Lösungen nicht beeinflußt. Aber er benutzte bei seinen Untersuchungen sehr nahe liegende Wellenlängen. Wenn die erregenden Wellen genügend weit voneinander entfernt liegen, so zeigte sich in allen obigen Fällen, auch in Fluoresceinlösungen, ein merklicher und meßbarer Unterschied in den Polarisationsgraden.

Die Resultate sind in den Tabellen 2, bis 10 wiedergegeben, einige auch in den Figuren 1 bis 7 dargestellt.

In den Figuren sind die Abszissen die Logarithmen der Konzentrationen $\log k$, die Ordinaten sind die Prozente der Polarisationsgrade p.

Die Konzentrationen sind nur relativ angegeben. Die Temperatur ändert sich von 25 bis 85° C.

---

[1]) W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **26**, 278—279, 1924.

Wo nichts bemerkt ist, geschah die Erregung mit polarisiertem Lichte.

Die Tabelle 2_{I} enthält die Polarisationsgrade von Fluorescein in Glycerin bei 25° konstanter Temperatur in verschiedenen Konzentrationen, erregt mit Filter *C*, *E* und *F*. Bei Erregung mit Filter *D* zeigten sich dieselben Werte wie bei *C*. Die Resultate *C* und *E* sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 2_{I}. Fluorescein in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	5	25	125	625	3125
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	36	34	30	23	17	13
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	32	30	26	18	12	8
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F* . .	30	27	23	15	9	5

In Tabelle 2_{II} sind die Polarisationsgrade der Lösung von der Konzentration 25, bei verschiedenen Temperaturen, erregt durch Filter *C* und *F*, eingetragen.

Tabelle 2_{II}. Fluorescein in Glycerin. Konzentration 25.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . . .	30	28	26	17	12
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F* . . .	23	21	19	11	7

Wie ersichtlich, sind die Polarisationsgrade bei Erregung mit kürzeren Wellen kleiner als bei Erregung mit längeren. Die Differenz zwischen den Polarisationsgraden bei Erregung durch *C* und *E* beträgt 4 Proz.

In Tabelle 2_{III} sind die Resultate der Lösung von der Konzentration 5, bei der konstanten Temperatur 25°, erregt mit nicht polarisiertem Lichte und senkrecht zum erregenden Strahlenbündel beobachtet, zusammengestellt.

Tabelle 2_{III}. Fluorescein in Glycerin.
Erregung mit nicht polarisiertem Lichte. Konzentration 5. Temperatur 25° C.

Erregung durch	Filter *C*	Filter *E*	Filter *F*	Hg 253,7
Polarisationsgrad. Proz. . . .	17	15	14	7

Wenn man mit den erregenden Wellen weiter in das kürzere Gebiet geht, Hg 253,7 mμ, so wird der Polarisationsgrad noch bedeutend kleiner, aber auch die Intensität des Fluoreszenzlichts vermindert sich wesentlich. Die Hg-Linie konnte wegen der schwachen Intensität nicht zur polarisierten Erregung benutzt werden.

Bei Fluorescein in Zuckersirup fand ich ähnliche Resultate wie bei den Glycerinlösungen.

Aus Tabelle 2_{IV} ist ersichtlich, daß die Polarisationsgrade auch in Gelatine- und Gummiarabikumlösungen verschieden sind.

Tabelle 2_{IV}. Fluorescein. Temperatur 25° C.

Lösungsmittel	Gelatine in Wasser	Gelatine getrocknet	Gummiarabikum getrocknet
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . . .	12	25	31
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . . .	8	20	25
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F* . . .	5	17	21

Die Tabelle 3_I enthält die Prozente der Polarisationsgrade der Lösung von Acridin-Orange in Glycerin bei der konstanten Temperatur 25°, in verschiedenen Konzentrationen, erregt durch die Filter *C*, *D*, *E* und *F*.

Tabelle 3_I. Acridin-Orange in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	10	100	1000	10000
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . . .	36	35	31	28	24
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *D* . . .	34	33	29	25	20
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . . .	31	30	26	22	18
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F* . . .	27	26	23	18	12

Tabelle 3_{II}. Acridin-Orange in Glycerin. Konzentration 100.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . . .	31	25	19	15	11
Polarisationsgrad. Proc. Erregt durch Filter *E* . . .	26	20	15	11	7

Die Resultate mit *C* und *E* sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 3_{II} enthält die Polarisationsgrade der Lösung von der Konzentration 100 bei verschiedenen Temperaturen, erregt durch Filter *C* und *E*.

Die Polarisationsgrade von Acridin-Orange zeigen eine sukzessive Abnahme von Filter *C* bis Filter *F*. Die Differenz zwischen *C* und *E* beträgt 5 Proz.

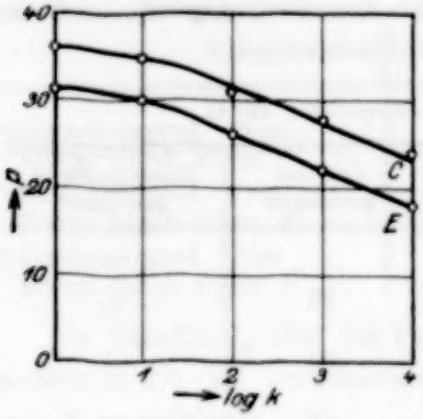


Fig. 2. Acridin-Orange in Glycerin.

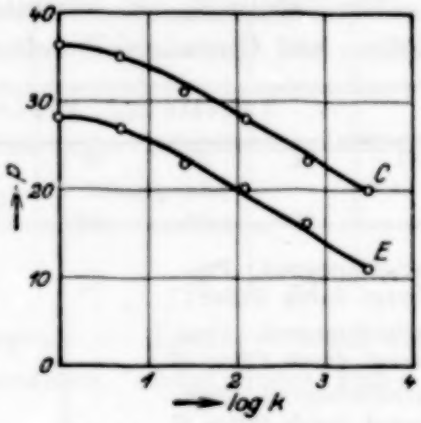


Fig. 3. Eosin in Glycerin.

In Tabelle 4_I sind die Resultate von Monochromat-Fluorescein in Glycerin bei verschiedenen Konzentrationen, erregt durch Filter *C*, *E* und *F*, zusammenstellt.

Tabelle 4_I. Monochromat-Fluorescein in Glycerin.
Temperatur 25° C.

Konzentration	1	10	100
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C*	36	35	24
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E*	30	29	18
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F*	28	26	15

Tabelle 4_{II}. Monochromat-Fluorescein in Glycerin.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . . .	35	32	29	23	18
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . . .	29	26	23	17	12
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F* . . .	26	23	20	13	9

Die Tabelle 4_{II} enthält die Polarisationsgrade der Lösung von der Konzentration 10 bei verschiedenen Temperaturen.

Die Polarisationsgrade der Monochromat-Fluoresceinlösung zeigen auch bei Erregung mit kürzerer Wellenlänge eine Abnahme. Die Differenzen bleiben bei Konzentrations- und Temperatur-Änderungen fast unverändert und betragen zwischen *C* und *E* 6 Proz.

Die Tabellen 5_I und 5_{II} enthalten die Polarisationsgrade der Lösung von Eosin in Glycerin. Die Resultate der Tabelle 5_I sind auch in Fig. 3 wiedergegeben. Die Differenz der Polarisationsgrade bei Erregung durch Filter *C* und *E* ist 8 Proz.

Tabelle 5_I. Eosin in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	5	25	125	625	3125
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	36	35	31	28	23	20
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	28	27	23	20	16	11

Tabelle 5_{II}. Eosin in Glycerin. Konzentration 5.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	35	33	28	22	18
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	27	25	20	15	11

In den Tabellen 6_I und 6_{II} sind die Resultate der Lösung von Phloxin B in Glycerin, erregt mit den Filtern *C* und *E*, aufgeführt. Die Resultate der Tabelle 6_I sind auch in Fig. 4 dargestellt. Die Differenz in den Polarisationsgraden bei Erregung durch Filter *C* und *E* ist hier 9 Proz., sie bleibt bei Konzentrations- und Temperatur-Änderungen konstant.

Tabelle 6_I. Phloxin B in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	5	25	125	625	3125
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	35	33	31	27	23	17
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	26	24	22	19	15	9

Tabelle 6_{II}. Phloxin B in Glycerin. Konzentration 5.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	33	33	31	28	23
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	24	23	22	19	15

Ich fand auch das Fluoreszenzlicht von Phloxin B im Wasser polarisiert. Die Differenz in den Polarisationgraden bei Erregung mit verschiedenen Lichtwellen zeigte sich auch hier. Die Resultate befinden sich in Tabelle 6_{III}.

Tabelle 6_{III}. Phloxin B in Wasser. Temperatur 25° C.

Erregung durch	Filter *B*	Filter *C*	Filter *D*	Filter *E*	Filter *F*
Polarisationsgrad. Proz. . . .	10	8	7	4	0

Die Tabellen 7_I und 7_{II} enthalten die Polarisationsgrade der Lösung im Rhodamin 5 G extra in Glycerin. Die Resultate der Tabelle 7_I befinden sich auch in Fig. 5. Die Differenz in den Polarisationsgraden bei

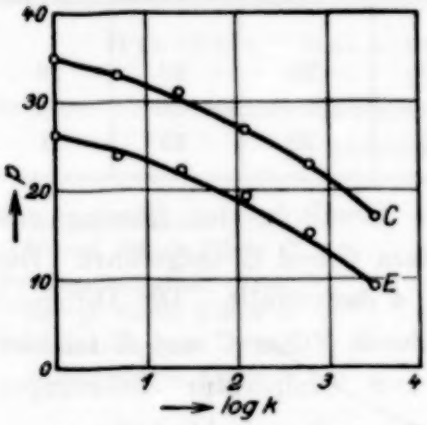


Fig. 4. Phloxin B in Glycerin.

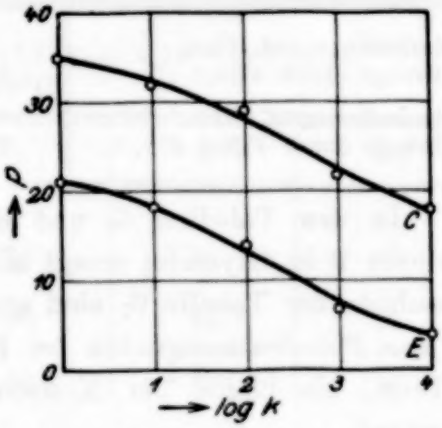


Fig. 5. Rhodamin 5 G extra in Glycerin.

Erregungen durch die Filter *C* und *E* ist 15 Proz., sie bleibt bei Konzentrationsänderungen konstant, bei steigender Temperatur wird sie kleiner.

Tabelle 8 und Fig. 6 geben die Resultate der Lösung von Rhodamin S in Glycerin wieder. Die Differenz in den Polarisationsgraden bei Erregung durch die Filter *C* und *E* beträgt 17 Proz.

Tabelle 7_I. Rhodamin 5 G extra in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	5	25	125	625
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	35	32	29	22	18
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	21	18	14	7	4

Tabelle 7_{II}. Rhodamin 5 G extra in Glycerin. Konzentration 5.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	32	28	23	17	12
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	18	14	11	7	3

Tabelle 8. Rhodamin S in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	5	25	125	625
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	35	32	29	27	22
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	18	15	12	10	5

In Tabelle 9 sind die Resultate der Lösung von Rhodamin 3 B extra in Glycerin bei verschiedenen Temperaturen, erregt durch Filter *C* und *E*, zusammengestellt. Die Differenz in den Polarisationsgraden bei Erregung durch Filter *C* und *E* ist hier 23 Proz.

Tabelle 9. Rhodamin 3 B extra in Glycerin.

Temperatur	25° C	40° C	55° C	70° C	85° C
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	34	31	28	26	22
Polarisationsgrad Proz. Erregt durch Filter *E* . .	11	8	6	3	0
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F* . .	Nicht polarisiert				

Tabelle 10 zeigt die Polarisationsgrade der Lösung von Rhodamin B extra in Glycerin, bei verschiedenen Konzentrationen, erregt durch

Filter *A*, *C*, *D*, *E*, *F*. Es zeigte sich eine sukzessive Abnahme in den Polarisationsgraden von der Erregung durch Filter *A* bis *F*. Die Resultate an *C* und *E* sind auch in Fig. 7 dargestellt.

Tabelle 10. Rhodamin B extra in Glycerin. Temperatur 25° C.

Konzentration	1	10	100	1000
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *A* . .	37	35	28	20
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C* . .	34	31	24	16
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *D* . .	30	26	26	10
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E* . .	8	5	0	0
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *F* . .	Nicht polarisiert			

Die Differenz in den Polarisationsgraden bei Erregungen durch Filter *C* und *E* beträgt 26 Proz.

Wie ersichtlich, zeigen die Polarisationsgrade in allen obigen Fällen eine Verkleinerung bei Erregung mit kürzeren Wellen. Dieser Effekt

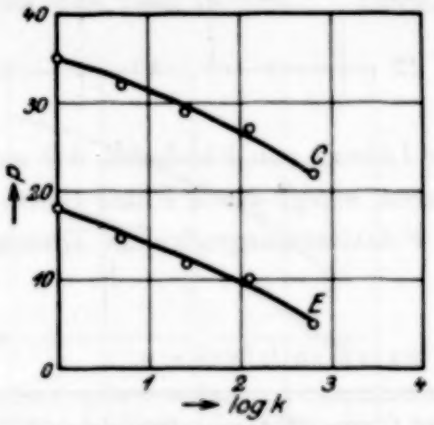


Fig. 6. Rhodamin S in Glycerin.

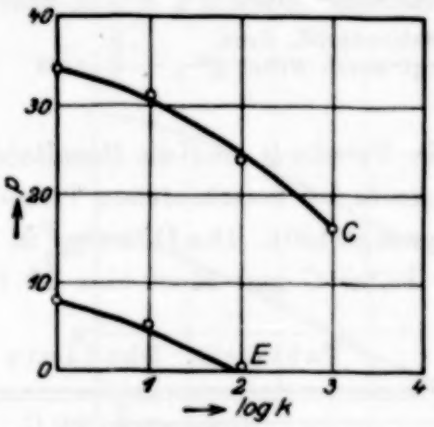


Fig. 7. Rhodamin B extra in Glycerin.

scheint bei allen fluoreszierenden Farbstoffen vorhanden zu sein, wenn die Erregungsbanden voneinander genügend entfernt liegen. Mit der sukzessiven Verschiebung der Erregungsbande gegen das kürzere Wellengebiet wird auch der Polarisationsgrad sukzessive kleiner. Die Abnahme kann in allen Fällen bedeutend sein (Tabelle 2_{III}), und die Polarisation kann auch gänzlich verschwinden (Tabelle 9 u. 10).

In den meisten Fällen bleibt die Größe des Effekts bei Konzentrations- und Temperaturänderungen fast unverändert. Es ist nur

eine kleine Zunahme mit steigender Konzentration bei einigen Farbstoffen zu bemerken. Bei Rhodamin 5 G extra wird der Effekt kleiner mit steigender Temperatur; die Differenz in den Polarisationsgraden zwischen den Erregungen durch Filter *C* und Filter *E* ist bei 25° C 14 Proz., bei 85° C 9 Proz.

Für die verschiedenen Farbstoffe ist die Größe des Effektes sehr verschiedenen. In allen Fällen, in denen der Effekt groß ist, fand ich auch eine große Abnahme der Intensität des Fluoreszenzlichtes bei der zweiten kürzeren Erregung.

Zum Vergleich sind bei sämtlichen Farbstoffen die Erregungen durch Filter *C* und *E* ausgewählt.

In Tabelle 11 enthält die zweite horizontale Reihe die Polarisationsgrade durch Filter *C*, die dritte die Polarisationsgrade durch Filter *E*, in der vierten Reihe sind die Differenzen der Polarisationsgrade zwischen *C* und *E*, in der fünften die Mitte der ersten erregenden Absorptionsbande der genannten Farbstoffe aufgeführt. Sämtliche Daten beziehen sich auf Glycerinlösungen, von der Konzentration 1 und der Temperatur 25° C.

Tabelle 11.

Farbstoff	Fluorescein	Acridin-Orange	Monochrom-Fluorescein	Eosin	Phloxin B	Rhodamin 5 G extra	Rhodamin S	Rhodamin 3 B extra	Rhodamin B extra
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *C*	36	36	36	36	35	35	35	34	34
Polarisationsgrad. Proz. Erregt durch Filter *E*	32	31	30	28	26	21	18	11	8
Verkleinerung der Polarisationsgrad. von *C* bis *E* Differenzen	4	5	6	8	9	14	17	23	26
Mitte der Absorptionsbanden in $m\mu$	477	490	505	515	520	528	540	550	563

In der schematischen Fig. 8 bedeuten die stark ausgezogenen Kurven die erste Absorptionsbande des genannten Farbstoffes, die schwach ausgezogene die erregenden Banden *C* und *E*.

Man erkennt aus dem Vorstehenden, daß die Größe des Effektes, die Differenzen von der Lage der Absorptionsbande abhängen.

Der Effekt scheint unter gleichen Bedingungen bei denjenigen Farbstoffen kleiner zu sein, deren Absorptionsbande im kürzeren Wellen-

gebiet liegt. Fig. 8 zeigt, wie sich, mit der Vergrößerung der Differenzen, die Absorptionsbanden der verschiedenen Farbstoffe sukzessive gegen das rote Spektralgebiet verschieben.

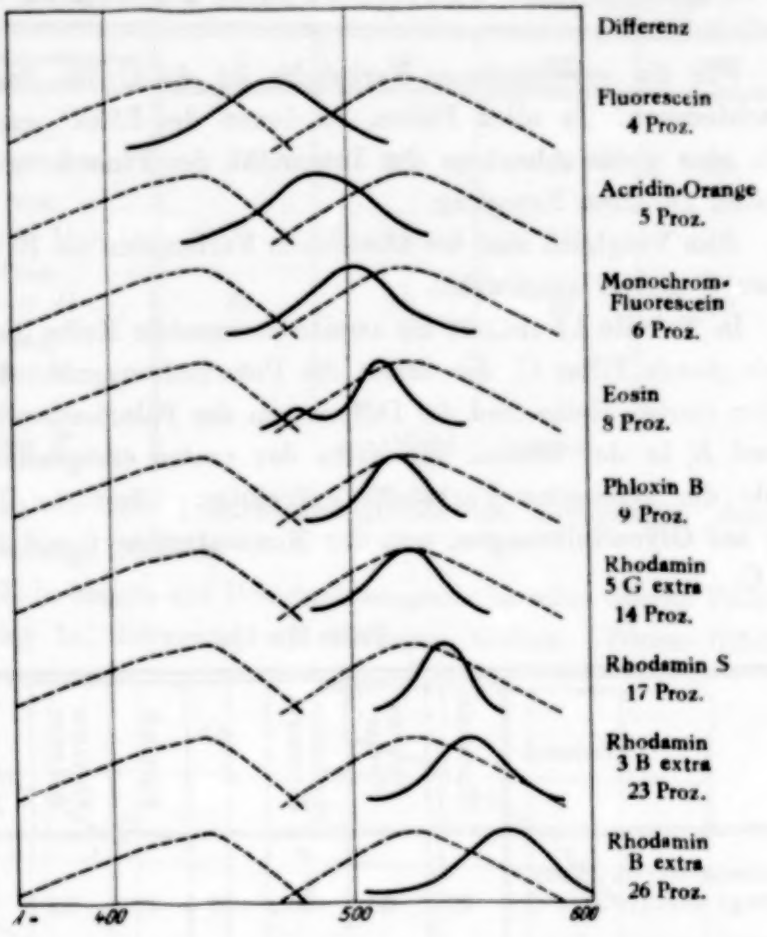


Fig. 8.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. R. W. Wood für die Anregung zu dieser Untersuchung und für die stetige Beihilfe meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch der International Education Board bin ich für die Unterstützung zu größtem Danke verpflichtet.

Baltimore, Md., Physical Laboratory, The Johns Hopkins University, den 1. Juli 1925.

Die Gleichrichtwirkung des Kontakts: Halbleiter—Metall.

Von **A. Ball** und **E. Ball** in Odessa.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 6. Oktober 1925.)

Wir haben den Einfluß der Temperatur, des Druckes und anderer Faktoren auf die Gleichrichtwirkung des Kontakts: Halbleiter—Metall untersucht und die wichtige Rolle der Struktur der Kontaktflächen in diesem Prozeß wahrgenommen.

Die vorliegende Arbeit ist eine Erweiterung der Untersuchungen von Kramer[1]) in zwei Richtungen: erstens haben wir den Zusammenhang zwischen der Größe der Ventilwirkung und der Temperatur ausführlicher erklärt, zweitens die Abhängigkeit der Stromstärke von der Zeit in beiden Stromrichtungen beobachtet.

Der Einfluß der Temperatur. Die vorläufigen Experimente haben gezeigt, daß die Größe der Ventilwirkung hauptsächlich von der Behandlung abhängt, welcher das Präparat früher unterworfen war. Um soviel wie möglich diese Unbestimmtheit auszuschließen, haben wir folgende Methode angewandt: An das Präparat (Achat-Messing) wurde das Drehfeld des Stadtstroms (120 Volt) angelegt. Bei vorhandener Ventilwirkung gibt das Galvanometer (Hartmann-Braunsches Galvanometer von einer Empfindlichkeit bis zu $2{,}1 \cdot 10^{-9}$) eine Ablenkung in der Richtung, welche der größeren Leitfähigkeit des Kontakts entspricht. Wenn die Ventilwirkung von der Temperatnr nicht abhängt, wie es Kramer meint, so muß sich die Abhängigkeit der Ablenkung des Galvanometers als eine Gerade darstellen lassen. Während des Beobachtens wurde der Strom nur auf kurze Zeit, zum Ablesen der Stromstärke, unterbrochen. Das Präparat befand sich im Thermostat, wo die Temperatur mittels eines elektrischen Regulators auf 0,05° konstant gehalten wurde. Zwecks genauer Beobachtung wurde das Präparat 1 bis $1^1/_2$ Stunden im Thermostat gehalten. Bei diesen Versuchen gebrauchten wir ein Gestell mit beweglichen Backen, welche das Präparat festhalten. Die untere Seite des Halbleiters war versilbert, wie es W. Kramer angibt. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse der ausgeführten Versuche führen wir die in Fig. 1 dargestellte typische Kurve an. Hieraus ersehen wir, daß man wirklich, wie es auch Kramer meint, eine Gerade erhält. Dabei ist zu bemerken, daß die Richtung

[1]) W. Kramer, Die Gleichrichtwirkung des sogenannten elektrostatischen Relais und die Erklärung der Wirkungsweise der Kontaktdetektoren. ZS. f. Phys. **27**, 74, 1924.

der Kurve sich manchmal scharf aufwärts bewegte (siehe die punktierte Linie); ferner, daß bei großen Temperaturänderungen das Präparat nach der Abkühlung nicht in den Urzustand zurückkehrt (vgl. Punkt *A*). Das Vorhandensein des zurückbleibenden Temperatureffektes zwang uns, die Arbeit in dieser Richtung aufzugeben; infolgedessen unternahmen wir die Untersuchung der Abhängigkeit der Ventilwirkung von der Zeit.

Die Abhängigkeit der Stromstärke von der Zeit. Für diesen Teil der Untersuchung richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf möglichst konstante Anordnung des Präparates. Auf der Suche nach der einfachsten Aufstellungsweise benutzten wir Kramers Hinweis: — „sind die sich berührenden Oberflächen optisch plangeschliffen und poliert, so fehlt die Ventilwirkung". Wir benutzten ein Achatplättchen,

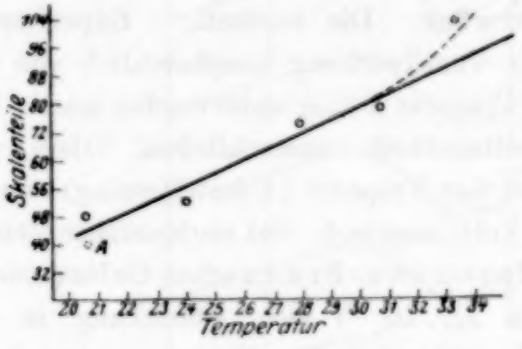


Fig. 1.

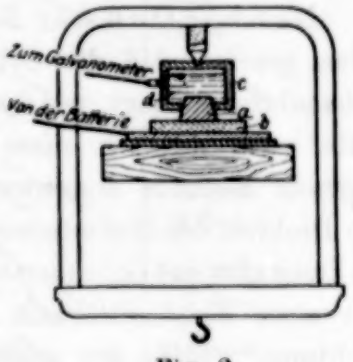


Fig. 2.

dessen eine Fläche mit Schmirgelpulver behandelt und dessen andere Fläche optisch plangeschliffen und poliert war; das Plättchen wurde zwischen zwei polierte Messingplatten gepreßt. Noch bessere Resultate erhielten wir, als auf der polierten Seite des Achatplättchens das Messing durch Quecksilber ersetzt wurde. Alle weiteren Untersuchungen wurden mit folgender Anordnung ausgeführt (s. Fig. 2). Die Apparatur besteht aus einem Hartgummikästchen (*C*), in dessen Bodenmitte ein Achatplättchen (*a*) eingesetzt ist, das die Form eines Trapezoids hat und nach innen sowie nach außen aus dem Boden herausragt. Das Kästchen ist mit Quecksilber ausgefüllt. Eine Platinelektrode (*o*), die an eine Batterie angeschlossen ist, wird durch eine der Seitenwände in das Quecksilber eingeführt. Das Achatplättchen liegt, mit seiner matten Fläche nach außen, auf einer polierten Messingplatte, unter welcher sich eine, mit einer Batterie verbundene flache Elektrode (*K*) befindet. Diese ganze Anordnung liegt in einem Gestell (*e*), und zwar derart, daß zum Regulieren des Zusammendrückens der oben beschriebenen Anordnung ein kleiner

Rahmen verwendet werden kann; der Rahmen trägt in der Mitte seiner oberen horizontalen Seite einen Stift, der einen Druck in der Mitte des Kastendeckels ausübt. Zur Vergrößerung des Druckes ist an der unteren horizontalen Seite des Rahmens ein Häkchen angebracht, an das man Gewichte anhängen kann.

Wie schon oben erwähnt, diente als Stromquelle eine Batterie kleiner Akkumulatoren (bis zu 80 Volt). Einer der Batteriepole sowie eine der Galvanometerklammern wurde mit der Erde verbunden. Die Reihenfolge der Beobachtungen war folgende: Der Stromkreis wurde geschlossen und alle 20 Sekunden der Ausschlag des Galvanometers abgelesen. Der Strom wurde für die Dauer von 30 Minuten und mehr geschlossen. Die Batterie wurde dann umgeschaltet, manchmal vor der Umschaltung ausgeschaltet, die Leitung kurzgeschlossen in der Voraussetzung, einen entgegengesetzt gerichteten Polarisationsstrom zu entdecken. Jedoch vergebens. Überhaupt hatten solche Kurzschlüsse keinen Einfluß auf die Resultate. Die Resultate unserer Untersuchungen sind aus den Kurven in Fig. 3, 5 und 4 zu ersehen. Auf der Abszisse ist die Zeit in Minuten und auf der Ordinate sind die korrespondierenden Ablenkungen des Galvanometers in Skalenteilen aufgetragen. Jede der Abbildungen stellt zwei Kurven dar, welche dem Durchgang des Stroms durch das Präparat in zwei entgegengesetzten Richtungen entsprechen. Kurve *A* entspricht der Richtung Halbleiter—Metall und Kurve *B* der entgegengesetzten. Die unten eingezeichneten Kurven erhielten wir bei einer Spannung von 40 Volt. Bei der Anwendung anderer Spannungen (6 bis 80 Volt) erhielten wir gleichartige Kurven, nur steilere für niedere Spannung. Die Kurven in Fig. 3 stammen von einem frischen Präparat her, oder

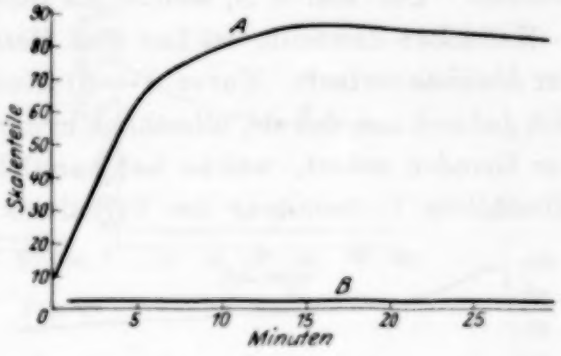


Fig. 3.

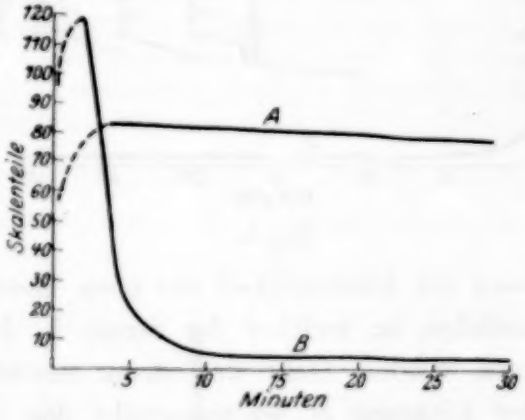


Fig. 4.

von einem solchen, das nach dem Gebrauch 24 Stunden lang gewässert wurde und dadurch die Eigenschaften eines frischen angenommen hat.

Es ist zu bemerken, daß die Kurve in Fig. 3 verhältnismäßig schwer zu erlangen war, und daß die genauen Bedingungen, unter denen sie erhalten wurde, noch nicht ganz festgestellt sind. Die Kurven A—B beziehen sich auf zwei verschiedene, frische Präparate, bei welchen die Beobachtungen entweder mit Kurve A oder mit Kurve B begonnen wurden. Die Kurve B, welche die Stromstärke in der Richtung Metall —Halbleiter darstellt, ist fast eine Gerade, die sehr nah und parallel der Abszisse verläuft. Kurve A — Richtung Halbleiter—Metall — zeichnet sich dadurch aus, daß sie, allmählich in die Höhe strebend, sich asymptotisch der Geraden nähert, welche fast parallel der Abszisse geht, was auf die allmähliche Vorbereitung des Verhaltens hinweist. Fig. 5 und 4 kenn-

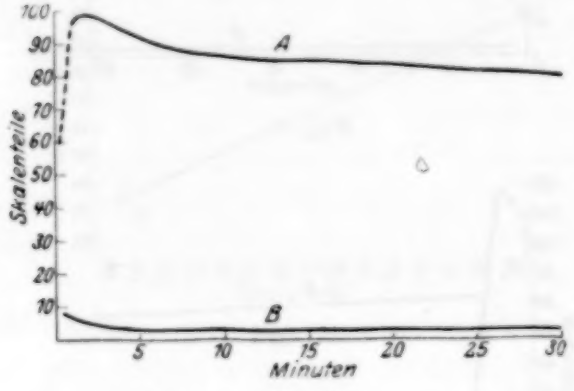


Fig. 5.

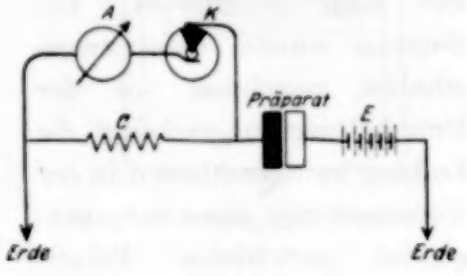


Fig. 6.

zeichnen die Abhängigkeit der oben beschriebenen Erscheinung von der Reihenfolge, in welcher der Strom in den Richtungen A und B durchgelassen wurde. Geht der Strom zuerst in der Richtung A und dann in der Richtung B, so entspricht das Resultat der Fig. 4; bei umgekehrter Reihenfolge erhalten wir Fig. 5. — Also, wenn man den Strom zuerst längere Zeit entgegengesetzt und dann erst in der Richtung B (Metall—Achat) durchläßt, so stellt sich das normale Verhalten allmählich ein. Im ersten Augenblick nach dem Einschalten des Stromes erweist sich die Ventilwirkung als negativ, d. h. der Strom in der Richtung vom Metall zum Achat ist größer als in der entgegengesetzten. Es ist sehr wichtig, den Charakter der Kurven im ersten Augenblick nach dem Einschalten des Stromes und die im Anfang beobachteten Maxima festzustellen.

Um von den Einflüssen der Trägheit der allgemein gebräuchlichen Galvanometer frei zu sein, benutzten wir die ballistische Methode (Fig. 6). Ein Pol der Batterie war mit der Erde, der andere mit unserem Präparat

verbunden. Die zweite Elektrode wurde durch einen eingeschalteten Widerstand (etwa 15000 Ohm) ebenfalls mit der Erde verbunden. Neben dem oben beschriebenen Schaltsystem ist ein zweites vorhanden, bestehend aus dem parallel geschalteten Galvanometer und dem rotierenden Unterbrecher. Der eine Pol dieses Systems war mit der Erde verbunden,

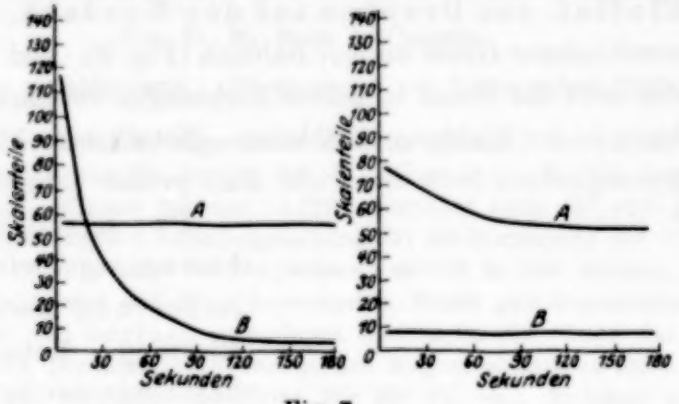


Fig. 7.

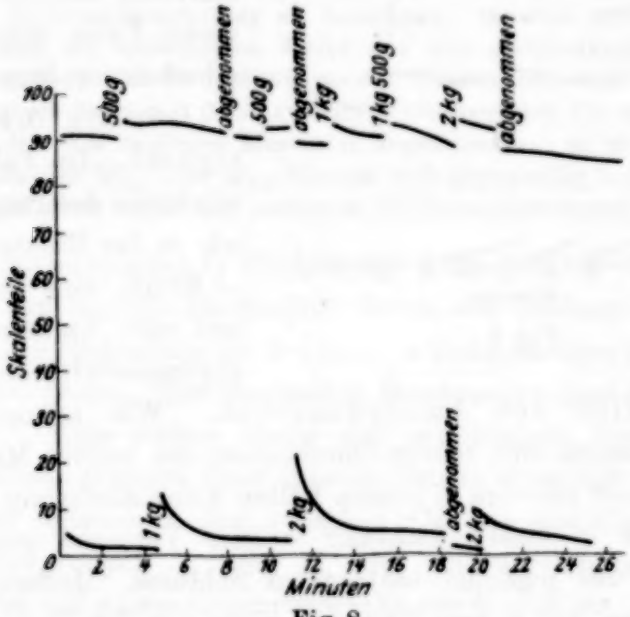


Fig. 8.

während der andere zwischen dem eingeschalteten Widerstand und dem Präparat angelegt wurde. — Beim Ablesen des ballistischen Galvanometers zeigte sich, daß die Änderung der Stromstärke und die Dauer des Einschaltens ($^1/_3$ bis 1 Sek.) einander proportional sind. Die erhaltenen Resultate (Fig. 7) führen zu folgendem Schluß:

1. Wenn der Stromrichtung *A* oder *B* kein Stromschluß in entgegengesetzter Richtung vorausging, so stellt sich die entsprechende Stromstärke sofort ein.

2. Im anderen Falle ist der Strom im Anfang größer als normal.

3. In dem Falle, der in Fig. 7 I eingezeichnet ist, haben wir im Anfang einen negativen Effekt.

4. Die beschriebenen Erscheinungen können, wie schon früher bemerkt, nicht als Folgen der Polarisation des Halbleiters erklärt werden.

Der Einfluß des Druckes auf den Kontakt. Wir hingen Gewichte verschiedener Größe an den Rahmen (Fig. 2). Bei Vergrößerung des Gewichtes wird der Strom in beiden Richtungen verstärkt. Während die Verstärkung in der Richtung Halbleiter—Metall sehr klein ist, ist sie für die entgegengesetzte Seite um viele Male größer (Fig. 8).

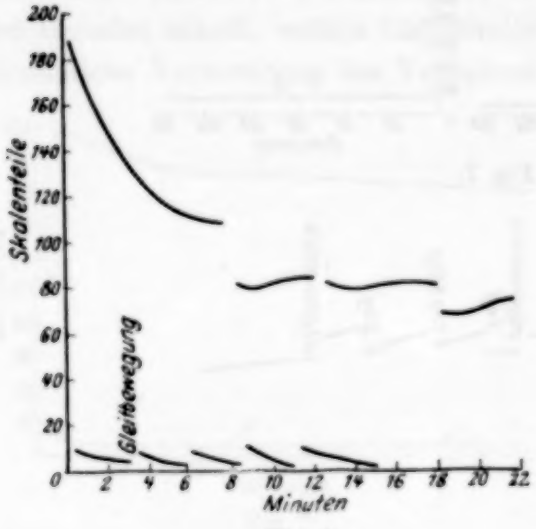


Fig. 9.

Der Einfluß der Gleitbewegung zwischen Halbleiter und Metall. Bei der Richtung Metall—Halbleiter haben wir eine bedeutende Verstärkung des Stromes, im anderen Falle eine große Abschwächung bemerkt (Fig. 9).

Der Einfluß der Feuchtigkeit. Im Falle eines Austrocknens des Präparates finden wir in der Richtung Halbleiter—Metall eine Abschwächung und eine Verstärkung in entgegengesetzter Richtung.

Der Einfluß des Amalgamierens. Wir amalgamierten die Messingplatte einmal mit reinem Quecksilber, das andere Mal mit Quecksilbernatrium und konnten in beiden Fällen keine Änderung wahrnehmen.

Bevor wir in dieser Richtung weitere Versuche gemacht haben, enthalten wir uns jeglicher bestimmten Schlüsse. Jedoch können wir jetzt schon sagen, daß unsere Resultate nicht mit der Theorie Kramers übereinstimmen. Anscheinlich handelt es sich hier hauptsächlich um die Struktur der Kontaktflächen.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1924 bis April 1925 unter Leitung von Herrn Professor E. A. Kyrilow, dem wir unseren herzlichsten Dank aussprechen, im Physikalischen Institut zu Odessa ausgeführt.

Odessa, Physikalisches Institut, 20. September 1925.

Über einige magnetische Hinweise auf die Elektronenverteilung in den inneren M_{32}- und M_{33}-Niveaus bei Atomen der Elemente der ersten Übergangsgruppe.

Von D. M. Bose in Calcutta.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. November 1925.)

In dieser Arbeit wird durch magnetische Beweise gezeigt, daß in der Übergangsgruppe der Elemente von Sc bis Cu das M_{33}-Niveau bis Fe (26) vervollständigt und darauf das M_{32}-Niveau bis zum Cu (29) ausgebaut wird. Es wird gezeigt, wie es durch ein vorgeschlagenes Verteilungsschema für die Elektronen der verschiedenen Niveaus möglich ist, die Zahl der Magnetonen sowohl in den Atomen wie in den Ionen zu berechnen, und daß diese berechneten Werte gut übereinstimmen 1. mit den experimentell von Gerlach gefundenen Werten für die Atome des Fe, Ni und Cu und 2. mit den gewöhnlich angenommenen Magnetonenzahlen für die Ionen des Ti, Cr, Mn und Fe, wogegen die Werte für die Co- und Ni-Ionen nicht so gut stimmen. Ferner wird versucht, die spektroskopischen Magnetonenzahlen aus der vorgeschlagenen Elektronenverteilung zu berechnen. Es wird gezeigt, daß unter gewissen Annahmen die berechneten Werte mit den spektroskopischen übereinstimmen, außer im Falle des Co und Ni, wo der Unterschied zwischen den beiden Werten eine Einheit beträgt. Dies anomale Verhalten des Co und Ni wird der Bildung des M_{32}-Niveaus in diesen Elementen zugeschrieben; es wird angenommen, daß die Elektronen des M_{33}- und M_{32}-Niveaus sich gegenseitig beeinflussen, wenn beide Niveaus noch nicht ihre maximale Elektronenbesetzung enthalten.

Nach der Stonerschen[1]) Theorie der Atomstruktur ist die Gruppe der Elemente von Sc (21) bis Cu (29) durch die Bildung zweier neuer Untergruppen von Elektronen in den inneren dreiquantigen M_{32}- und M_{33}-Niveaus charakterisiert. Die maximalen Besetzungszahlen dieser Niveaus sind 4 bzw. 6. Eine andere Stelle des periodischen Systems, an der zwei ähnliche Untergruppen einer inneren Schale eingefügt werden, stellt die Gruppe der seltenen Erden zwischen Ce (58) und Cp (71) dar, wo die beiden Untergruppen N_{43} und N_{44} der inneren vierquantigen Schale eingefügt werden mit einem Gesamtzuwachs von $6 + 8 = 14$ Elektronen. Aus magnetischen Messungen[2]) findet man, daß sich diese 14 Elemente in zwei Gruppen teilen lassen mit 6 bzw. 8 Elementen. Das ist von Sommerfeld[3]) so gedeutet worden, daß die N_{43}-Gruppe erst vollendet wird und dann die N_{44}-Gruppe. Nach Sommerfeld[3]) existiert kein magnetischer Beweis dieser Art für die nacheinander erfolgende Bildung der

---

[1]) Stoner, Phil. Mag **48**, 714, 1924.
[2]) St. Meyer, Phys. ZS. **26**, 51, 1925.
[3]) Sommerfeld, ebenda, S. 70.

M_{32}- und M_{33}-Untergruppe im Falle der Elemente der ersten Übergangsgruppe.

Zweck dieser Untersuchung ist zu zeigen, daß magnetische Anzeichen dafür vorliegen, daß die M_{33}-Untergruppe bei Sc (21) begonnen wird und bei Fe (26) vollendet ist, und daß die Bildung der M_{32}-Untergruppe sich von Co (27) bis Cu (29) erstreckt. F. Hund [1]) hat eine Elektronenverteilung auf die verschiedenen Energieniveaus in den Atomen der Elemente Ar (18) bis Ga (31) angegeben. Er hat nicht versucht, die Untergruppen M_{33} und M_{32} zu trennen. Hier wird sich zeigen, wie magnetische Daten die Unterteilung in zwei Untergruppen ermöglichen und wie sich unter gewissen Annahmen die Magnetonenzahlen der Atome und Ionen dieser Elemente aus den Besetzungszahlen der M_{32}-, M_{33}- und N_{11}-Niveaus berechnen lassen. Sommerfeld [2]) hat eine Formel zur Umrechnung der Weissschen Magnetonenzahl eines Ions in Bohrsche Magnetonen abgeleitet. Die folgende Tabelle 1 gibt die wahrscheinlichsten Werte der Magnetonenzahlen der verschiedenen Ionen.

Tabelle 1.

	Ti^{+++}	Cr^{+++}	Cr^{++}	Mn^{++}	Fe^{+++}
Anzahl der Elektronen	19	21	22	23	23
Anzahl der Weissschen Magnetonen .	9	19	24	29	29
Anzahl der Bohrschen Magnetonen . .	1	3	4	5	5

	Fe^{++}	Co^{+++}	Co^{++}	Ni^{++}	Cu^{++}
Anzahl der Elektronen	24	24	25	26	27
Anzahl der Weissschen Magnetonen .	26		25	16	9
Anzahl der Bohrschen Magnetonen . .	4		4	2,5	1

Zeichnen wir eine Kurve mit der Elektronenanzahl der Ionen als Abszisse und der Zahl der Bohrschen Magnetonen als Ordinate, so finden wir, daß die Kurve aus zwei geraden Teilen besteht, die gegen die Abszisse gleich geneigt sind und sich an der Stelle des Fe^{+++}- und Mn^{++}-Ions treffen. Wie schon Sommerfeld bemerkt hat, liegt Co^{++} deutlich außerhalb der Kurve.

Bekanntlich bildet Co zwei- und dreiwertige Verbindungen, von denen die letzteren sehr instabil sind, weswegen sehr wenige Messungen der Suszeptibilität des Co^{+++} gemacht worden sind. Weber [3]) hat die Suszeptibilität von $\frac{1}{2}Co_2(SO_4)_3$ in Lösung sehr sorgfältig gemessen und

[1]) Hund, ZS. f. Phys. **33**, 362, 1925.
[2]) Sommerfeld, ebenda **19**, 226, 1923.
[3]) Weber, Ann. d. Phys. **36**, 624, 1911.

den Wert $\varkappa_A = 0{,}00486$ für die atomare Suszeptibilität des Co^{+++} gegeben, der 16,82 Weissschen Magnetonen entspricht. Der wahre Wert liegt wahrscheinlich etwas niedriger, da Weber[1]) bemerkte, daß sich die Lösung des $Co_2(SO_4)_3$ während der Messung langsam zu zersetzen begann. In der vorliegenden Arbeit habe ich für Co^{+++} 2,5 Bohrsche Magnetonen angesetzt, was 16,85 Weissschen Magnetonen entspricht. Wenn man nun diesen Wert für Co^{+++} mit den anderen Ionen zusammen aufträgt, so findet man, daß die Kurve Fig. 1 sich in zwei Kurvenzüge teilt, von denen der erste alle Ionen bis zum Fe^{++} und der zweite die Ionen von Co, Ni und Cu enthält. Man sieht also, daß das magnetische Verschiebungsgesetz nur innerhalb der ersten Kurve gilt, da die beiden Ionen Fe^{++} und Co^{+++} mit gleicher Elektronenanzahl verschiedene magnetische

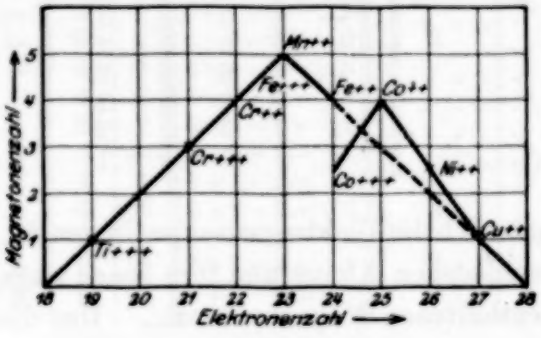


Fig. 1.

Momente verbinden. Das bedeutet, daß die Verteilung dieser gleichen Elektronenanzahl in beiden Ionen nicht identisch ist, und daß im Co ein neues Elektronenniveau begonnen worden ist. Aus der Zahl der Atome, die in der ersten Untergruppe enthalten sind [vom Sc (21) bis Fe (26)], kann man schließen, daß in den Atomen dieser Elemente das M_{33}-Niveau ausgebaut wird, während in der zweiten Untergruppe [von Co (27) bis bis Cu (29)] das M_{32}-Niveau gebildet wird. Wir haben also hier eine Umkehrung der Reihenfolge im Aufbau der Untergruppen.

Wir wollen nun dazu übergehen, die Elektronenverteilung auf die verschiedenen Niveaus in den Atomen und Ionen zu betrachten, um so mit gewissen vernünftigen Annahmen die Zahl der in ihnen enthaltenen Magnetonen zu berechnen. Als Ausgangspunkt für diese Verteilung wollen wir die von Hund[2]) gegebene benutzen, die auf die Analyse der komplizierten Spektren dieser Elemente gegründet ist. Hund hat nicht

[1]) Weber, Ann. d. Phys. **36**, 624, 1911.
[2]) Hund, ZS. f. Phys. **33**, 362, 1925.

versucht, die M_{32}- von der M_{33}-Unterguppe zu trennen. Wir wollen sie zu trennen versuchen und werden unsere Verteilung auf Grund der Voraussetzung vornehmen, daß, nachdem das M_{33}-Niveau bei Fe (26) vollendet ist, bei Co (27) das M_{32}-Niveau beginnt. Das modifizierte Schema ist in Tabelle 2 gegeben, in der die Elektronenverteilung der Niveaus vor M_{32} und M_{33} fortgelassen ist, da sie für alle betrachteten Atome die gleiche ist.

Tabelle 2.

Element	M-Niveau		N-Niveau	
	32	33	11	21
22 Ti	—	2	2	—
23 V	—	3	2	—
24 Cr	—	5	1	—
25 Mn	—	5	2	—
26 Fe	—	6	2	—
27 Co	1	6	2	—
28 Ni	2	6	2	—
29 Cu	4	6	1	—

In Tabelle 3 habe ich die Elektronenzahlen in den M_{32}-, M_{33}- und N_{11}-Niveaus für die verschiedenen Atome und ihre Ionen angegeben, zusammen mit der in ihnen enthaltenen Magnetonenzahl. Um diese zu berechnen, habe ich die folgenden Annahmen gemacht:

1. Die Beiträge zum magnetischen Moment, die die Elektronen in den M_{32}-, M_{33}- und N_{11}-Niveaus liefern, sind proportional ihrer Anzahl, außer wenn irgend ein Niveau die maximale Elektronenzahl erreicht hat, also bzw. 4, 6 oder 2 Elektronen. In diesem Falle ist der Beitrag dieses Niveaus nach Sommerfeld Null.

2. Jedes Elektron des M_{33}- und N_{11}-Niveaus trägt $+1$ Bohrsches Magneton zum gesamten magnetischen Moment bei, während jedes Elektron des M_{32}-Niveaus -1 Bohrsches Magneton liefert. Daher ist die Gesamtmagnetonenzahl des Atoms oder seines Ions $= M_{33} + N_{11} - M_{32}$, wo M_{33}, N_{11} und M_{32} die Elektronenanzahl dieser Niveaus angeben.

Aus dem Elektronenverteilungsschema in Tabelle 3 lesen wir die folgenden Resultate ab:

1. Die berechneten Magnetonenzahlen der Atome Fe, Co, Ni und Cu ergeben sich zu 0, 1, 2 und 1 und ihre Werte stimmen mit den von Gerlach [1]) experimentell für Fe, Ni und Cu gefundenen überein.

[1]) Gerlach, Ann. d. Phys. **76**, 163, 1925.

Tabelle 3.

(1) Name		(2) Anzahl der Elektronen	(3) Anzahl der Elektronen in den Niveaus			(4) Anzahl der Magnetonen (ber.)	Anzahl der Bohrschen Magnetonen			(8) Anzahl der spektr. Magnetonen (ber.)
Atom	Ion		M_{32}	M_{33}	N_{11}	$M_{33}+N_{11}-N_{32}$	(5) Atome (Gerlach)	(6) Ionen	(7) Spektr.	$M_{33}+N_{11}-M_{32}$
Ti		22	—	2	2					2+2−0=2
	Ti^{+++}	19	—	1	—	1+0−0=1				
Va		23	—	3	2					3+2−0=3
Cr		24	—	5	1				6(a)	5+1−0=6
	Cr^{+++}	21	—	3	—	3+0−0=3		3		
	Cr^{++}	22	—	3	1	3+1−0=4		4		
Mn		25	—	5	2				5(a)	5+2−0=5
	Mn^{++}	23	—	4	1	4+1−0= 5		5		
Fe		26	—	6	2	6+2−0= 0	0		6(b)	6+2−0=6
	Fe^{+++}	23	—	4	1	4+1−0= 5		5		
	Fe^{++}	24	—	4	2	4+2−0= 4		4		
Co		27	1	6	2	6+2−1=−1			6(c)	6+2−1=5
	Co^{+++}	24	2	4	—	4+0−2= 2		2,5		
	Co^{++}	25	2	4	1	4+1−2= 3		4		
Ni		28	2	6	2	6+2−2=−2	2		5(d)	6+2−2=4
	Ni^{++}	26	2	6	—	6+0−2=−2		2,5		
Cu		29	4	6	1	6+1−4= 1	1			
	Cu^{++}	27	2	6	1	6+1−2=−1		1		

Spalte (4): Die Magnetonenanzahl ist berechnet nach den Annahmen, daß, wenn:

$M_{32} = 4$, der Beitrag Null ist
$M_{33} = 6$, „ „ „ „
$N_{11} = 2$, „ „ „ „

Spalte (5): Die von Gerlach gefundene Magnetonenzahl.

Spalte (6): Magnetonenzahlen der Ionen.

Spalte (7): Spektroskopische Magnetonenzahl. a) Sommerfeld, Ann. d. Phys. **73**, 210, 1924. b) Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 164, 1924. c) Catalan und Bechert, ZS. f. Phys. **32**, 336, 1925. d) Bechert und Sommer, Ann. d. Phys. **77**, 351, 1925.

Spalte (8): Die Magnetonenanzahl ist berechnet nach der Annahme, daß nur, wenn $N_{11} = 2$, der Beitrag Null ist.

2. Die berechneten Magnetonenzahlen des Ti^{+++}, Cr^{+++}, Cr^{++}, Mn^{++}, Fe^{+++}, Fe^{++} und Cu^{++} stimmen mit den experimentell gefundenen überein, während im Falle des Co^{+++}, Co^{++} und Ni^{++} die beiden Werte um 0,5 oder 1,0 Einheiten voneinander abweichen.

3. In Spalte (8) ist der Versuch gemacht worden, die spektroskopische Magnetonenzahl der Atome zu berechnen auf Grund gewisser Annahmen über die Beiträge der Elektronen aus den verschiedenen

Niveaus. Bis Fe ist die Übereinstimmung zwischen den spektroskopisch ermittelten Werten, die in Spalte (7) gegeben sind und denen in (8) vollständig; aber im Falle des Co und Ni unterscheiden sich die beiden Werte um eine Einheit. Das anomale Verhalten der Atome und Ionen von Co und Ni, wie wir es hier und schon oben gefunden haben, darf vielleicht dem Umstand zugeschrieben werden, daß sich die Elektronen im M_{32}- und M_{33}-Niveau so lange irgendwie magnetisch beeinflussen, als beide noch nicht ihre maximale Elektronenanzahl enthalten. Dieser Effekt verschwindet im Cu (29), wo das M_{32}- und M_{33}-Niveau vier bzw. sechs Elektronen aufweisen.

Ich bin nicht sicher, ob den unter 3. besprochenen Ergebnissen eine physikalische Deutung gegeben werden kann. Weitere Beweise zur Stützung des hier entwickelten Verteilungsschemas für die Elektronen auf die verschiedenen Niveaus der Ionen sind in der folgenden Arbeit zu finden, in der die Magnetonenzahlen der Komplexverbindungen dieser Elemente besprochen werden sollen.

Calcutta, University College of Science, 8. Oktober 1925.

Über die Magnetonenzahl in den Komplexverbindungen einiger paramagnetischer Elemente.

Von **D. M. Bose** in Calcutta.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. November 1925.)

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen durch die „effektive Atomnummer" des Zentralatoms erklärt werden können. Diese Zahl Z' kann nach einer von Sidgwick gegebenen Regel berechnet werden, derart, daß die Zahl der Bohrschen Magnetonen im Zentralatom gleich $Z - Z'$ ist, wo Z die Ordnungszahl des die Elementenperiode beendenden Edelgases ist, der das Zentralatom angehört.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt, wie sich die Magnetonenzahlen der Ionen in der ersten Übergangsgruppe der Elemente berechnen lassen. Es wurde gezeigt, daß diese Zahlen von der Elektronenverteilung auf die M_{32}-, M_{33}- und N_{11}-Niveaus im Ion abhängen. Bisher ist kein Versuch gemacht worden, die entsprechende Berechnung durchzuführen, wenn diese Atome als koordinative Kerne in Komplexionen auftreten.

Es ist wohl bekannt, daß viele der Komplexverbindungen des Fe (Ferro), Co und Ni diamagnetisch sind, während ähnliche Verbindungen des Fe (Ferri), Cr, Ni und Cu Paramagnetismus zeigen. In einigen Fällen ist die Magnetonenzahl in dieser zweiten Klasse von Komplexverbindungen die gleiche wie für das einfache Ion, z. B. im Falle der Cr^{+++}-Verbindungen, während sie in anderen Fällen davon abweicht, z. B. in Fe^{+++}-Verbindungen. In zwei früheren Mitteilungen[2]) hat der Verfasser die Eigenschaften einer großen Zahl von Komplexverbindungen diskutiert und gezeigt, daß die magnetischen Eigenschaften des Zentralatoms von der sogenannten „effektiven Atomnummer" abhängen. Diese Zahl, die die Gesamtsumme aller im Zentralatom enthaltenen Elektronen und der Zahl von Elektronenbahnen darstellt, die dies Atom mit benachbarten Atomen und Gruppen in koordinativer Bindung teilt, kann nach einer von Sidgwick[3]) gegebenen Regel berechnet werden. In beiden Arbeiten wurde gezeigt, daß, wenn diese effektive Atomnummer des Zentralatoms in irgend einer Verbindung gleich der Ordnungszahl des Edelgases ist, das die Periode, zu der das Zentralatom gehört, abschließt (z. B. im Falle der Eisengruppe das Edelgas Krypton mit der Ordnungs-

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 213—218, 1925.
[2]) Phil. Mag. und Nature, erscheint demnächst.
[3]) Trans. Faraday Soc. **19**, 469, 1923.

zahl 36), der Komplex diamagnetisch ist, in allen anderen Fällen paramagnetisch. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß die Zahl der Einheiten, um welche die effektive Atomnummer von der Ordnungszahl des nächsten Edelgases abweicht, die Anzahl Bohrscher Magnetonen im Zentralatom angibt. Außerdem soll die Verteilung der Elektronen auf die *M*- und *N*-Niveaus, die zu dem Zentralatom gehören, angegeben werden.

Berechnung der effektiven Atomnummer. Die von Sidgwick gegebene Regel lautet folgendermaßen: Jede einwertige Gruppe, wie Cl oder NO_2, die mit dem Zentralatom verbunden wird, liefert diesem eine Elektronenbahn, während Gruppen wie H_2O oder NH_3, die als selbständige Moleküle existieren können, zwei beitragen. Ist der entstehende Komplex ein Ion, so muß seine Wertigkeit addiert (wenn es elektronegativ ist) oder subtrahiert (wenn es elektropositiv ist) werden.

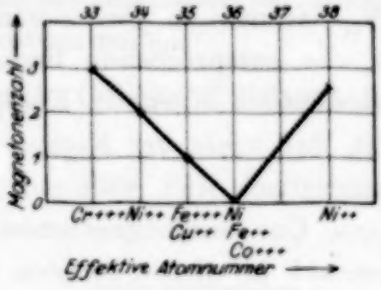


Fig. 1.

So erhält man einen Wert für die Zahl von Elektronenbahnen, die zu dem Zentralatom hinzugefügt sind, und durch Addieren dieser Zahl zu der Ordnungszahl des Atoms erhält man die „effektive Atomnummer" des Zentralatoms in der gegebenen Verbindung. Wir wollen hier die effektive Atomnummer Z' einiger typischer koordinativer Verbindungen der Elemente Cr, Fe, Co, Ni und Cu berechnen und zeigen, daß die Zahl der in ihnen enthaltenen Magnetonen gleich $Z - Z'$ ist, wo $Z = 36$ die Ordnungszahl des Edelgases Krypton bedeutet, das die erste lange Periode der Elemente beendet.

In der ersten Spalte der Tabelle 1 ist der Name des Zentralatoms gegeben, in der zweiten dessen Ordnungszahl, in der dritten der Name der Komplexverbindung; in der vierten ist die effektive Atomnummer Z' des Zentralatoms berechnet, in der fünften ist diese Zahl von Z, der Ordnungszahl des Edelgases Krypton (36), subtrahiert. In der sechsten Spalte sind die experimentell gefundenen Werte für die Magnetonenzahlen dieser Verbindungen gegeben. Man sieht, daß die Übereinstimmung (außer

Tabelle 1.

Element	Ordnungszahl	Ordnungszahl des Kr = Z	Komplexverbindung	Effektive Atomnummer = Z'	Anzahl der Bohrschen Magnetonen	
					ber. $Z-Z'$	beob.
Cr (Chromi) . . .	24	36	$[Cr(NH_3)_6]I_3$	$6\times2-3=9+24=33$	$36-33=3$	3 [1])
„ „ . . .			$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]I$	$4\times2+2-1=9+24=33$	$36-33=3$	3 [1])
Fe (Ferro)	26		$[Fe(CN)_6]K_4+3H_2O$	$6\times1+4=10+26=36$	$36-36=0$	Dia [2])
„ „			$\left[Fe\begin{matrix}(CH)_5\\NH_3\end{matrix}\right]Na_3+6H_2O$	$5\times1+2+3=10+26=36$	$36-36=0$	„ [3])
Fe (Ferri)			$[Fe(CN)_6]K_3$	$6\times1+3=9+26=35$	$36-35=1$	1 [3])
„ „			$\left[Fe\begin{matrix}(CN)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Na_2+H_2O$	$5\times1+2+2=9+26=35$	$36-35=1$	1 [3])
Fe (Carbonyl) . . .			$[Fe(CO)_5]$	$5\times2=10+26=36$	$36-36=0$	Dia [2])
Co (Cobalti) . . .	27		$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$6\times2-3=9+27=36$	$36-36=0$	„ [1])
„ „ . . .			$\left[\begin{matrix}(NH_3)_3\\Co(NO_2)_2\\Cl\end{matrix}\right]$	$3\times2+2\times1+1=9+27=36$	$36-36=0$	„ [1])
Ni (Carbonyl) . . .	28		$[Ni(CO)_4]$	$4\times2=8+28=36$	$36-36=0$	„ [2])
Ni (4fach)			$[Ni(NH_3)_4]SO_4$	$4\times2-2=6+28=34$	$36-34=2$	2 [1])
Ni (6fach)			$[Ni(NH_3)_6]SO_4$	$6\times2-2=10+28=38$	$36-38=-2$	2,5 [1])
Cu	29		$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$	$4\times2-2=6+29=35$	$36-35=1$	1 [1])

[1]) Rosenbohm, ZS. f. phys. Chem. **93**, 693, 1919. — [2]) Oxeley, Proc. Cambr. Phil. Soc. **16**, 102, 1911. — [3]) Welo, Nature **116**, 359, 1925.

für eine Verbindung des Nickels) eine vollständige ist. Das Ergebnis der Tabelle 1 ist graphisch in Fig. 1 wiedergegeben. In Tabelle 2 ist die Elektronenverteilung auf die M_{32}-, M_{33}-, N_{11}- und N_{21}-Bahnen für die einfachen Ionen des Cr, Fe, Co, Ni und Cu, für die Atome und auch für den Fall angegeben, daß diese letzteren als Zentralatome in Komplexverbindungen auftreten.

Tabelle 2.

Atom oder Ion	Art der Verbindung	Zahl der Elektronen							Gesamtanzahl der Elektronen		Diff.	Koordinationszahl
		M		N			O		Ion	Koord. Atom		
		32	33	11	21	22	11	21				
Cr^{+++} . . .	einfach		3						21 →	→ 33	12	6
	Komplex	4	3	2	2	4						
Fe^{+++} . . .	einfach		4	1					23 →	→ 35	12	6
	Komplex	4	6	1	2	4						
Fe^{++} . . .	einfach		4	2					24 →	→ 36	12	6
	Komplex	4	6	2	2	4						
Fe	Carbonyl	4	6	2	2	4				36		
Co^{+++} . . .	einfach	2	4						24 →	→ 36	12	6
	Komplex	4	6	2	2	4						
Ni^{++} . . .	einfach	2	6						26 →	→ 34	8	4
	Komplex	2	6	2	2	4						
	Komplex	2	6	2	2	4	2	2		→ 38	12	6
Ni	Carbonyl	4	6	2	2	4				36		
Cu^{++} . . .	einfach	2	6	1					27 →	→ 35	8	4
	Komplex	4	6	1	2	4						

Man sieht, daß die effektive Atomnummer eines Zentralatoms gleich ist der Zahl der Elektronen in dem entsprechenden Ion plus 8 oder 12 Extraelektronen. In den 4fachen Verbindungen ist diese Zahl 8, in den 6fachen 12. In den Fällen, in denen das Hinzufügen dieser Bahnen die effektive Atomnummer zu 36 ergänzt, ist das Komplexion diamagnetisch. Weiter findet sich, daß, wenn irgend ein Niveau eine ungerade Elektronenanzahl enthält, dieses Niveau in der Komplexverbindung nicht aufgefüllt wird. Diese Probe rechtfertigt in gewissen Fällen die angegebene Elektronenverteilung in den Ionen, z. B. haben wir im Falle des Fe^{+++} 4 Elektronen in das M_{33}-Niveau und eines in das N_{11}-Niveau gesetzt; eine andere mögliche Verteilung wäre 5 Elektronen in M_{33} und keines in N_{11}. Beide Verteilungen würden den gleichen Wert 5 für die Magnetonenzahl des Fe^{+++}-Ions geben; aber im letzteren Falle sollte das Komplexion des Fe^{+++} 5 Magnetonen durch die Verteilung (4, 5, 2, 2, 4) enthalten, anstatt des wirklich vorhandenen einen Magnetons, das die Verteilung (4, 6, 1, 2, 4) liefert.

Die hier betrachteten Ni-Verbindungen sind von großem Interesse, da wir sowohl 4- als auch 6fache Verbindungen mit den effektiven Atomnummern 34 und 38 haben. In dem zweiten Falle habe ich angenommen, daß sowohl das O_{11}- wie das O_{21}-Niveau besetzt ist, während in beiden Fällen das M_{32}-Niveau nur zwei Elektronen hat — es ist schwer zu sagen, warum bei den gegebenen Verteilungen die Magnetonenzahl einmal 2 und das andere Mal 2,5 ist. Weitere experimentelle Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften anderer Arten von Komplexverbindungen, z. B. der 6fachen Verbindungen des Cu^{++} und der 4- und 6fachen Verbindungen des Cr^{++}, würden wertvolle Aufschlüsse über die Natur der Valenzen in diesen Komplexverbindungen ergeben.

Calcutta, University College of Science.

Bemerkungen zur Störungsrechnung.

Von **E. Fues** in Zürich.

(Eingegangen am 12. November 1925.)

§ 1. Es wird am Beispiel der Störung eines nicht entarteten Systems besprochen, welche willkürlichen Momente durch Erzwingung bedingt periodischer Lösungen, durch Wahl geeigneter intermediärer Bewegungen und durch Einführung überzähliger Konstanten in die Störungsrechnung eingeführt werden können. § 2. Es wird gezeigt, daß es erlaubt ist, dem Born-Paulischen Verfahren der Berechnung säkularer Störungen eine viel einfachere und durchsichtigere Gestalt zu geben. § 3. Bemerkungen zur Bohlinschen Methode, die ihrem inneren Aufbau nach komplizierter ist, als es gewöhnlich dargestellt wird, und, § 4, zur Störungsrechnung bei Grenzentartung.

§ 1. Eine Reihe von Forschern hat die Methoden der astronomischen Störungsrechnung in die Physik übertragen und für Probleme des Atom- und Molekülbaues nutzbar gemacht. Ein Niederschlag dieser Arbeiten findet sich z. B. in dem Buche von M. Born über Atommechanik [1]). Wer etwa das Kapitel Störungstheorie dort mit der älteren und von astronomischen Zwecken geleiteten Darstellung von H. Poincaré [2]) vergleicht, wird zugeben, daß der Störungsrechnung nicht bloß ein neues Anwendungsgebiet erschlossen worden ist, sondern daß ihre Darstellung an Straffheit und Übersichtlichkeit außerordentlich gewonnen hat. Das ist vor allem der folgerichtigen Einführung der Wirkungs- und Winkelvariablen zu danken, welche aus der ermüdenden Fülle von Transformationen die wichtigsten heraushob und einer einheitlichen Bezeichnung unterstellte. In einem Punkte lassen aber auch die genannten Arbeiten noch zu wünschen übrig. Es tritt nicht immer klar hervor, wieweit die für die Störungsrechnung charakteristische Willkür in der Gestaltung des Verfahrens reicht und wo der Zwang mathematischer Ableitungen einsetzt. Das hat denn auch an zwei Punkten zu Abweichungen geführt, indem einerseits die beim Born-Paulischen Verfahren — in seiner Erweiterung auf den Fall $\overline{H}_1 = 0$ von Born und Heisenberg — erlaubte Freiheit nicht zur einfachsten Entwicklung ausgenutzt, andererseits das Bohlinsche Verfahren etwas einfacher dargestellt wurde, als es seinem Wesen nach ist.

---

[1]) M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, Bd. I, Kapitel Störungstheorie. Berlin, Springer, 1925.

[2]) H. Poincaré, Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste, Paris, Gauthier-Villars; ein Buch, das übrigens noch immer die unentbehrliche Quelle für jedes eingehendere Studium bleibt.

Wir wiederholen, um später daran anknüpfen zu können, erst die Störungsrechnung bei nicht entartetem Ausgangssystem, und achten besonders darauf, wieweit die Rechnung willkürlich gestaltet werden kann.

Es sei

$$H = H_0(J^0) + \lambda H_1(J^0 w^0) + \lambda H_2(J^0 w^0) + \cdots = W \qquad (1)$$

die (zeitlich konstante) Hamiltonsche Funktion eines mechanischen Systems, geschrieben in den Variablen $J^0 w^0$, die für $\lambda = 0$ Wirkungs- und Winkelvariablen sind. Deren wichtigste Eigenschaften sind bekanntlich diese: Die J^0 sind Konstanten der (ungestörten) Bewegung, die w^0 wachsen linear in der Zeit an

$$w_k^0 = \frac{\partial H_0}{\partial J_k^0} t + \delta_k^0 = \nu_k^0 t + \delta_k^0, \qquad (2)$$

und die gewöhnlichen Koordinaten und Impulse $q\,p$ sind periodische Funktionen der w^0, so daß sie in mehrfachen Fourierreihen geschrieben werden können, z. B.

$$q_k = \sum_{-\infty}^{+\infty} \cdots \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha^{(k)}_{\tau_1 \ldots \tau_f} e^{2\pi i(\tau_1 w_1^0 + \cdots + \tau_f w_f^0)}. \qquad (3)$$

Mit Hilfe der Transformationsgleichungen (3) und entsprechender Reihen für die p_k sind auch in die „Störungspotentiale“ $H_1, H_2 \ldots$ an Stelle der $q\,p$ die $J^0 w^0$ eingeführt, die J^0 stecken dabei in den Amplituden der Fourierreihen. Es werden also die Funktionen H_n formal periodische Funktionen der w^0:

$$H_n = \sum_{-\infty}^{+\infty} \cdots \sum_{-\infty}^{+\infty} A^{(n)}_{\tau_1 \ldots \tau_f} e^{2\pi i(\tau_1 w_1^0 + \cdots + \tau_f w_f^0)}. \qquad (4)$$

Für nicht verschwindendes λ verlieren aber die $J^0 w^0$ gemäß den kanonischen Gleichungen ihre Eigenschaft, konstant bzw. linear in der Zeit zu sein. Die Reihen (3) und (4) sind dann mit veränderlichen Amplituden zu denken und bedeuten keine mehrfach periodischen Funktionen der Zeit mehr. Es ist klar, daß auf diese Weise jede beliebige (z. B. auch völlig unperiodische) Bewegung formal darstellbar ist.

Die Lösung der aus der Hamiltonschen Funktion (1) folgenden kanonischen Gleichungen

$$\dot{J}^0 = -\frac{\partial H}{\partial w^0}, \qquad \dot{w}^0 = \frac{\partial H}{\partial J^0} \qquad (5)$$

wird nun nach einem Satz von Poincaré in Form einer Potenzentwicklung gesucht, jedoch mit einem entscheidenden willkürlichen Eingriff in die mathematische Schlußweise. Während diese nämlich, mit

Ausnahme ganz weniger Fälle, geradezu beweist, daß die durch (5) gegebene Bewegung nicht mehrfach periodischen Charakter hat, wird für sie in der Störungsrechnung willkürlich die Existenz neuer Wirkungs- und Winkelvariablen Jw angenommen, welche für $\lambda = 0$ in die $J^0 w^0$ übergehen. Es wird auf Kosten der Konvergenz des Verfahrens formal die mehrfach periodische Beschreibung der gestörten Bewegung erzwungen und damit ein Fehler in die Rechnung willkürlich eingeführt. Bekanntlich besitzen aber die daraus hervorgehenden Reihen eine Semikonvergenz, auf Grund der sie praktisch überaus nützlich sind, und es ist wohl kaum zuviel gesagt, wenn man jede Störungsrechnung als unvollkommen bezeichnet, die nicht durch solch einen willkürlichen Fehler die Unzugänglichkeit des natürlichen Problems durchbricht und es einer beschränkt gültigen Integration unterwirft.

Wir übernehmen also die willkürliche Vorstellung von Wirkungs- und Winkelvariablen Jw der gestörten Bewegung, müssen aber einen Augenblick dabei verweilen, wie sie in die Rechnung eingeführt wird. Bekanntlich gilt für die Erzeugende $S(Jw^0)$ der kanonischen Transformation $(J^0 w^0) \longrightarrow (Jw)$ die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung, die mit Hilfe der ersten Reihe der Transformationsgleichungen

$$J^0 = \frac{\partial S}{\partial w^0}, \quad w = \frac{\partial S}{\partial J} \tag{6}$$

aus (1) erhalten wird:

$$H(J^0 w^0) = H\left(\frac{\partial S}{\partial w^0} w^0\right) = W. \tag{7}$$

Berücksichtigen wir außerdem, daß S nach λ entwickelt

$$S = S_0 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots \tag{8}$$

und $S_0 = \sum J w^0$ sein muß, damit die neuen Variablen durch Potenzreihen in λ mit den alten zusammenhängen und für $\lambda = 0$ in sie übergehen, so erhalten wir nach Neuordnung von (7) die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} H = {} & H_0(J) + \lambda \left\{ \sum \nu_k^0 \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + H_1(J w^0) \right\} \\ & + \lambda^2 \left\{ \sum \nu_k^0 \frac{\partial S_2}{\partial w_k^0} + \frac{1}{2} \sum \sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k^0 \partial J_j^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_j^0} + \sum \frac{\partial H_1}{\partial J_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + H_2 \right\} \\ & + \lambda^3 \left\{ \sum \nu_k^0 \frac{\partial S_3}{\partial w_k^0} + \cdots + H_3 \right\} + \cdots = W. \end{aligned} \tag{9}$$

Das Verfahren der Störungsrechnung besteht nun ganz allgemein im Aufsuchen einer Folge von intermediären Bewegungen, die der gesuchten Bewegung immer näherkommen. Jene sind charakterisiert durch eine Folge von Hamiltonschen Funktionon

$$H^0 = W^0, \quad H' = W'. \quad H'' = W'' \text{ usf..}$$

die sich um immer kleinere Reste von der vorgegebenen, etwa von (9), unterscheiden. Es liegt nahe,

$$H^0 = H_0, \quad H' = H_0 + \lambda \left\{ \sum \nu_k^0 \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + H_1 \right\} \text{ usf.}$$

zu setzen, woraus die Gleichungen folgen

$$H_0(J) = W^0 = W_0, \tag{10_0}$$

$$\sum \nu_k^0 \frac{\partial S_n}{\partial w_k^0} + \overline{\Phi}_n = W^{(n)} - W^{(n-1)} = W_n, \tag{10_n}$$

unter der linken Seite jeweils den Faktor von λ^n in (9) verstanden. Doch ist daran festzuhalten, daß dieses Gleichungssystem nicht notwendig und auch nicht immer zweckmäßig ist. Die Wahl der intermediären Bewegungen ist vielmehr völlig frei und nur von drei Zweckmäßigkeitsgesichtspunkten geleitet: Erstens soll mit jedem Schritt des Verfahrens ein weiteres Glied von S formal bestimmt sein. Das zwingt dazu, unter $H^{(n)}$ mindestens die linke Seite von (9) bis einschließlich des Gliedes mit λ^n zu verstehen, doch kann es ebensogut noch willkürliche Glieder von kleinerer Ordnung mit enthalten. Zweitens sollen alle Glieder, aus denen z. B. das gewonnene S_n besteht, von der Größenordnung 1 oder kleiner sein, dagegen sind Glieder von der Ordnung $1/\lambda$ schon beim vorhergehenden Schritt zu berechnen. Diese Forderung zwingt, wie in § 2 gezeigt wird, manchmal dazu, $H^{(n)}$ weiter als bis auf das Glied λ^n in (9) auszudehnen. Im Falle des nicht entarteten Ausgangssystems besteht zwar kein solcher Zwang, aber natürlich auch kein Hindernis, es zu tun. Drittens soll die Rechnung möglichst einfach sein. Darin liegt im allgemeinen der Anlaß, $H^{(n)}$ nicht unnötig weit auszudehnen.

In diesem ersten Paragraphen halten wir daher an der Wahl der durch die Gleichungen (10) bezeichneten intermediären Bewegungen fest und beginnen damit, die Funktionen S_n schrittweise aus den Gleichungen (10) zu bestimmen. (10_0) ergibt einfach die Konstante W_0 als Funktion der J. (10_1) hat die Gestalt

$$\sum \nu_k^0 \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + H_1(J w^0) = W_1,$$

worin H_1 eine Reihe der Art (4) bedeutet, in welcher die J^0 durch feste Größen J ersetzt sind, so daß eine eigentliche Fourierreihe (mit festen Amplituden) vorliegt. Daraus folgt, daß die $\frac{\partial S_1}{\partial w_k^0}$ periodische Funk-

tionen der w_k^0 sein müssen. Dann läßt sich aber auch Φ_2 als Fourierreihe schreiben, und die $\frac{\partial S_2}{\partial w_k^0}$ werden periodisch. Allgemein entsteht

$$\Phi_n = \sum_{-\infty}^{+\infty} \cdots \sum_{-\infty}^{+\infty} C^{(n)}_{\tau_1 \ldots \tau_f} e^{2\pi i (\tau_1 w_1^0 + \cdots + \tau_f w_f^0)} \tag{11}$$

und $\frac{\partial S_n}{\partial w_k^0}$ = periodische Funktion der w^0, so daß S_n sich ergibt als

$$S_n = c_0^{(n)} + \sum c_k^{(n)} w_k^0 + \sum_{-\infty}^{+\infty} \cdots \sum_{-\infty}^{+\infty} B^{(n)}_{\tau_1 \ldots \tau_f} e^{2\pi i (\tau_1 w_1^0 + \cdots + \tau_f w_f^0)}. \tag{12}$$

Die $c_k^{(n)}$ sind willkürliche Integrationskonstanten ($c_0^{(n)}$ ist unwesentlich), bei jedem Schritt der Näherungsrechnung tritt eine neue Gruppe von ihnen auf. Sind sie einmal gewählt, und bezeichnet man das konstante Glied der Reihe Φ_n mit $\overline{\Phi}_n$ (Mittelwert von Φ_n über den Einheitskubus der w^0), so ist W_n bestimmt durch

$$\sum \nu_k^0 c_k^{(n)} + \overline{\Phi}_n = W_n,$$

W_n wird also Funktion der J und der c.

Unsere nächste Aufgabe ist es, zu zeigen, daß man die $c_k^{(n)}$ alle $= 0$ zu setzen hat, damit die Jw, wie geplant, Wirkungs- und Winkelvariable werden. Wir haben zunächst absichtlich den allgemeineren Fall betrachtet, um zu zeigen, daß durch die Wahl der $c_k^{(n)}$ die Größe W_n mit bestimmt ist. Man kann nicht mehr willkürlich gewisse Potenzen der Entwicklung von W:

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \cdots,$$

ausfallen lassen, wenn die Größen c einmal gewählt sind. Dementsprechend kann man beim Bohlinschen Verfahren (§ 3) W nicht einfach als Potenzreihe in λ ansetzen, sondern muß eine Entwicklung nach $\sqrt{\lambda}$ erwarten.

Daß die c_k^0 bei der Störung nicht entarteter Bewegungen $= 0$ zu setzen sind, läßt sich wie folgt einsehen: Man denke sich die neuen Wirkungs- und Winkelvariablen bereits bestimmt, dann werden die gewöhnlichen Koordinaten und Impulse qp sich darstellen lassen als Fourierreihen der w, deren Amplituden von den J abhängen:

$$q_k = \sum_{-\infty}^{+\infty} \cdots \sum_{-\infty}^{+\infty} C^{(k)}_{\tau_1 \ldots \tau_f} e^{2\pi i (\tau_1 w_1 + \cdots + \tau_f w_f)}. \tag{13}$$

Diese Reihen sind für die gestörte Bewegung wirkliche Fourierreihen, während es die gleichzeitig bestehenden Beziehungen (3) der q_k zu den w^0 nicht sind, und umgekehrt für die ungestörte Bewegung. Denken wir uns, daß bei beiden Bewegungen eine bestimmte Koordinate q_k zwischen festen Grenzen libriere, so wird bei ihrem Vergleich die Störung

durch eine gewisse Verlagerung der Librationsgrenzen und durch eine geringe Änderung des Bewegungsrhythmus sich anzeigen. Führt man mit dem System nun eine willkürliche Bewegung aus, derart, daß alle q_l konstant bleiben und nur q_k einmal im Rhythmus und zwischen den Grenzen der gestörten Bewegung libriert, so wird ein einziges w_k auf Grund von (13) gleichzeitig um den Wert 1 zunehmen, während alle anderen w_l zu ihrem Ausgangswert zurückkehren [1]). Wegen (3) werden auch die w^0 sich geändert haben. Sie können, da das System zu seinem Ausgangszustand zurückgekehrt ist und die Amplituden in (3) ihre alten Werte wiedererlangt haben, nur solche Werte angenommen haben, die sich um Null oder um ganze Zahlen vom Ausgangswert unterscheiden; aber wie groß ihre Änderung ist, läßt sich nur auf Grund einer Zusatzhypothese entscheiden. Nimmt man nämlich an, daß die Größe $(\dot{w} - \dot{w}_0)$ klein ist gegenüber $\dot{w}^0$ selbst, dann muß auch w_k^0 um 1 zugenommen haben, während alle w_l^0 zu ihrem Ausgangswert zurückgekehrt sind. Für alle Winkelvariablen, deren Störung jener Voraussetzung entspricht, gilt also die Beziehung

$$w_k = w_k^0 + \text{periodische Funktion der } w^0 \text{ mit Periode 1.} \qquad (14)$$

Da wir zunächst jede Entartung ausgeschlossen haben, gewinnen wir durch Vergleich von (14) mit der zweiten Reihe der Gleichungen (6) und mit (8) die Aussage, daß $\dfrac{\partial S_n}{\partial J}$ und damit auch S_n selbst rein periodische Funktion der w^0 sein muß, daß also die Konstanten $c_k^{(n)}$ in (12) gleich Null zu setzen sind. Auf solche Weise wird im Nichtentartungsfalle willkürlich zum Ausdruck gebracht, daß die gestörte Bewegung wiederum bedingt periodisch sei.

Man sieht aber, daß für entartete Winkelvariable, deren Eigenbewegung im ungestörten Falle verschwindet, die Beziehung (14) nicht gilt, selbst wenn sie nur zufällig entartet, also willkürfrei definiert sind. Es ist daher in Entartungsfällen möglich, überzählige Konstanten $c_k^{(n)}$ in die Rechnung einzuführen, wodurch sie in besonderem Maße anpassungsfähig wird. Davon werden wir bei der Besprechung des Bohlinschen Verfahrens Gebrauch machen.

Es bleibt noch übrig, die Koeffizienten B_τ der Reihen (12) durch Koeffizientenvergleichung nach dem Schema der Gleichung (10n) zu bestimmen. Aus (10), (11), (12) ergibt sich

$$B^{(n)}_{\tau_1 \dots \tau_f} = \frac{C^{(n)}_{\tau_1 \dots \tau_f}}{(\tau_1 \nu_1^0 + \dots + \tau_f \nu_f^0)}. \qquad (15)$$

[1]) Wir denken an den bekannten Zusammenhang der q mit den w bei „separierbaren" Systemen.

Da wir die Frequenzen der ungestörten Bewegung als inkommensurabel vorausgesetzt haben, verschwinden die Nenner nicht und besitzen die Reihen (12) die bekannte Semikonvergenz.

§ 2. Störungsrechnung bei eigentlicher Entartung. a) $\overline{H_1} \neq 0$. Ist die ungestörte Bewegung eigentlich entartet, so haben wir zu unterscheiden zwischen den s „eigentlichen" Wirkungsvariablen J_α^0 und den $f-s$ „uneigentlichen" J_ϱ^0, die nicht in die Energie H_0 eingehen und deren zugehörige w_ϱ^0 im ungestörten Falle konstant sind. Die Hamiltonsche Funktion schreibt sich dann

$$H = H_0(J_\alpha^0) + \lambda H_1(J_\alpha^0 J_\varrho^0 w_\alpha^0 w_\varrho^0) + \cdots = W. \tag{1}$$

Es ist klar, daß wir, um das Verfahren des vorigen Paragraphen anzuwenden, nicht von der ungestörten Bewegung auszugehen haben, sondern von irgend einer voll entfalteten, z. B. derjenigen mit der Hamiltonschen Funktion

$$\left.\begin{aligned} H_0^* &= H_0(J_\alpha^0) + \lambda G(J_\alpha^0 J_\varrho^0 w_\varrho^0 w_\alpha^0), \\ H_1^* &= H_1 - G. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Wir haben G mit dem Faktor λ versehen, um eine Bewegung zu erhalten, die in erster Näherung mit der ungestörten Bewegung des Systems (1) übereinstimmt. Das entspricht der Forderung der formalen Bestimmtheit von S_0 aus der ersten intermediären Bewegung, die in § 1 besprochen wurde. S_0 wird gewonnen aus der Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung

$$H_0^* = H_0\left(\frac{\partial S_0}{\partial w_\alpha^0}\right) + \lambda G\left(\frac{\partial S_0}{\partial w_\alpha^0}\frac{\partial S_0}{\partial w_\varrho^0} w_\varrho^0 w_\alpha^0\right) = W_0^*,$$

deren Integration irgendwie, etwa durch Separation, möglich sei.

Man findet, daß aus

$$H = H_0^*(J_\alpha J_\varrho) + \lambda H_1^* + \lambda^2 H_2 + \cdots = W$$

nach dem Verfahren von § 1 formal alle weiteren S_n bestimmt werden können, und daß damit unserer ersten Forderung genügt ist.

Doch übersieht man ebenso leicht, daß der zweiten Forderung, die wir an die Wahl der intermediären Bewegungen gestellt haben, noch nicht genügt ist. Vergleicht man nämlich die Frequenzen der ersten intermediären Bewegung $\nu_\alpha^0 = \dfrac{\partial H_0^*}{\partial J_\alpha}$, $\nu_\varrho^0 = \dfrac{\partial H_0^*}{\partial J_\varrho}$, so zeigt sich, daß die ν_ϱ^0 klein sind von der Ordnung λ, wenn die ν_α^0 als von der Ordnung 1 angesehen werden. Aus den Reihen (12) des § 1 heben sich also wegen (15) alle diejenigen Glieder als von der Ordnung $\dfrac{1}{\lambda}$ heraus, die nur von

den w_ϱ^0 abhängen. Sie bilden sozusagen eine Fourierreihe für sich, die nachträglich noch zu einer Korrektur der Bewegung führt von derselben Größenordnung, wie sie beim vorhergehenden Schritte hätte erledigt werden sollen. Wir müssen also vermeiden, daß bei der Bestimmung von S_1 aus H_1^* diese Glieder vorkommen, und tun das, indem wir $G = \overline{H_1}$ setzen (der Strich bedeutet, wie üblich, Mittelung über den Einheitswürfel der w_α^0, entsprechend dem Zeitmittel über die ungestörte Bewegung). $\overline{H_1^*}$, welches gerade alle gefährlichen Glieder enthält, verschwindet bei dieser Wahl. Es war nicht notwendig, G genau $= \overline{H_1}$ zu setzen, doch darf es von $\overline{H_1}$ nur um Glieder nächst kleinerer Ordnung oder um solche Glieder abweichen, die zugleich von den w_α^0 abhängen. Die einfachste Wahl ist $G = \overline{H_1}$. Sie hat außerdem den Vorzug, in Gleichung (2) eine Separation der w_α^0 von den w_ϱ^0 zu erlauben, so daß sich die Bestimmung der ersten intermediären Bewegung auf ein Problem von $(f - s)$ Freiheitsgraden reduziert.

Man erkennt, daß dieselbe Schwierigkeit bei jedem neuen Schritte wieder auftaucht, und daß jedesmal $\overline{\Phi_n}$ schon zur Bestimmung von S_{n-1} verwendet werden muß. **Sehr befriedigend ist, daß folgende einfache Umordnung von H uneingeschränkt die Voraussetzung schafft für das Verfahren von § 1:**

$$\begin{aligned} H &= (H_0 + \lambda \overline{H_1}) + \lambda (\tilde{H}_1 + \lambda \overline{H_2}) + \lambda^2 (\tilde{H}_2 + \lambda \overline{H_3}) + \cdots \\ &= H_0^* + \lambda H_1^* + \lambda^2 H_2^* + \cdots = W. \end{aligned} \tag{3}$$

Durch sie erhalten von selbst alle kritischen Glieder in $\overline{\Phi_n}$ den Faktor λ, weil sämtliche Glieder von Φ_n eine der Funktionen H_n^* oder ihre Ableitungen enthalten, und darin die von w_α^0 freien Glieder immer mit λ behaftet sind.

Die Umordnung gemäß Formel (3) unterscheidet sich natürlich von dem von **Born und Pauli**[1]) angegebenen Verfahren nicht inhaltlich. Wohl aber gewinnt die Rechnung an Durchsichtigkeit. Man sieht ein, **warum in der betreffenden Arbeit eine Näherung nie in einem Schritt zu Ende geführt werden konnte, vielmehr immer ein Rest zu bestimmen blieb.**

b) **Fall $H_1 = 0$.** Dagegen ist der Verfasser anderer Meinung als **Born und Heisenberg** in ihrer Annalenarbeit[2]) über die Erweiterung des Verfahrens auf den praktisch wichtigen Fall $\overline{H_1} = 0$. Es läßt sich nämlich zeigen, daß **nach Umordnung der Hamiltonschen Funktion auf die Form**

$$\begin{aligned} H &= (H_0 + \lambda^2 \overline{H_2}) + \lambda (\tilde{H}_1 + \lambda^2 \overline{H_3}) + \lambda^2 (\tilde{H}_2 + \lambda^2 \overline{H_4}) + \cdots \\ &= H_0^* + \lambda H_1^* + \lambda^2 H_2^* + \cdots = W \end{aligned} \tag{4}$$

[1]) ZS. f. Phys. **10**, 137, 1922.
[2]) Ann. d. Phys. **74**, 1, 1924.

abermals alles Notwendige getan und das Verfahren von § 1 ohne Bedenken anwendbar ist. Das bedeutet eine nicht unbedeutende Vereinfachung der Rechnung gegenüber dem dort eingeschlagenen Weg. Und der Gewinn an Übersichtlichkeit ist in diesem Falle noch größer.

Es bedürfte nach dem Vorangegangenen kaum einer Begründung des Ansatzes (4), wenn nicht Born und Heisenberg ausdrücklich den Gedanken abgelehnt hätten, die säkularen Störungen einfach aus dem Mittelwert von H_2 über die ungestörte Bewegung (d. h. über die w_α^0) zu berechnen und damit in H_1 einzugehen. Offenbar vermuteten sie darin einen Verstoß gegen die Forderung I, daß jede intermediäre Bewegung ein weiteres Glied von S vollständig zu bestimmen habe. Auf den ersten Blick scheint es ja auch, als ob durch unsere Schreibweise eine Näherung zweiter Ordnung einer anderen von der ersten Ordnung vorangesetzt sei. Doch erweist sich dieses Bedenken bei näherem Zusehen als nicht stichhaltig, weil die durch säkulare Störungen aus $\lambda^2 \overline{H}_2$ berechnete Transformation der w_ϱ^0 endlich, von der Ordnung 1, dagegen die von λH_1 veranlaßte nur von der Ordnung λ ist.

Versuchen wir, auch in diesem Falle systematisch die geeignete Entwicklung aufzusuchen. Wir werden dann, wie oben, von einer zunächst beliebigen voll entfalteten Anfangsbewegung ausgehen, die in erster Näherung mit der ungestörten Bewegung übereinstimmt. Sie besitze wieder die Hamiltonsche Funktion

$$H_0^* = H_0(J_\alpha^0) + \lambda G. \tag{5}$$

Aus den gleichen Gründen wie vorher darf G nur um Glieder nächst kleinerer Ordnung oder um Glieder, die auch von den w_α^0 abhängen, von $\overline{H}_1 = 0$ abweichen, d. h. es kann überhaupt nur solche Glieder enthalten. Es muß sie enthalten, da wir sonst auf die entartete Ausgangsbewegung mit $H_0^* = H_0$ zurückfielen.

Born und Heisenberg wählen nun $G = H_1 = \tilde{H}_1$. Gleichung (5) ist dann nicht streng integrierbar, man kann aber durch ein Näherungsverfahren solche $\overline{J}\,\overline{w}$ einführen, daß H_0^* nur von den $\overline{J}$ abhängt bis auf Glieder proportional λ^2, die dann zu H_2 und den folgenden Störungsfunktionen zu schlagen sind. Die ganze Umrechnung auf die $\overline{J}\,\overline{w}$ ist nicht eben bequem, vor allem aber unnötig, denn es stellt sich heraus, daß die gewonnene intermediäre Bewegung bis auf Abweichungen von der Ordnung λ^2 immer noch entartet ist. Man findet

$$H_0^* = W_0(\overline{J}_\alpha) + \lambda^2 \ldots,$$

worin W_0 von den $\overline{J}_\varrho$ unabhängig ist. Man wird also, nur auf einem Umweg, von selbst auf die Berechnung der säkularen Störungen aus dem

Glied $\lambda \overline{H_2}$ geführt. Und zwar auf dasselbe $\overline{H_2}$, das sofort hätte herangezogen werden sollen, denn die $\overline{J}\,\overline{w}$ unterscheiden sich von den $J^0 w^0$ nur um Größen $\sim \lambda$; $\lambda^2 H_2$ hat sich durch die erste Transformation also nur um Glieder $\sim \lambda^3$ geändert. Tatsächlich berechnen die Verfasser die säkularen Störungen der Atomkerne und Elektronen im Molekülverband auch aus derselben Gleichung [1]), die ihnen gleich zu Anfang [2]), vor Einführung der $\overline{J}\,\overline{w}$, zu Gebote stand, und die zu denselben Folgerungen geführt hätte.

Es sei hier darauf verzichtet, andererseits die Wahl von $\lambda G = \lambda^2 \overline{H_2}$ in (5) und die daraus folgende Schreibweise (4) für H als brauchbar zu erweisen, denn es müßte fast wörtlich wiederholt werden, was unter a) gesagt wurde.

§ 3. Dagegen sollen noch einige Bemerkungen Platz finden über das Bohlinsche Verfahren der Störungsrechnung bei zufällig entartetem Ausgangssystem, das auch durch eine Arbeit von Born und Heisenberg [3]) in die Atommechanik eingeführt wurde und diese Forscher zu ihren wichtigen Schlüssen über Phasenbeziehungen in Bohrschen Atomen und Molekülen veranlaßt hat. Ohne diese Schlußfolgerungen in Zweifel ziehen zu wollen, scheint es mir doch, als ob die Darstellung der Bohlinschen Methode zu einfach gegeben sei. Sie sei im nachfolgenden in etwas andere Form gebracht.

Die Hamiltonsche Funktion eines mechanischen Systems laute

$$H = H_0 (J_a^0 J_\varrho^0) + \lambda H_1 (J_a^0 J_\varrho^0 w_a^0 w_\varrho^0) + \cdots = W, \tag{1}$$

und es seien für bestimmte Werte $J_a^* J_\varrho^*$ der $J_a^0 J_\varrho^0$ die Gleichungen erfüllt

$$\frac{\partial H_0}{\partial J_\varrho^*} = \nu_\varrho^* = 0, \tag{2}$$

unter $\frac{\partial H_0}{\partial J_\varrho^*}$ den Wert von $\frac{\partial H_0}{\partial J_\varrho^0}$ für $J_a^0 = J_a^*$, $J_\varrho^0 = J_\varrho^*$ verstanden. Man spricht dann von zufälliger Entartung der Variablen $J_\varrho^0 w_\varrho^0$.

Auch hier handelt es sich zunächst darum, zur Anwendung des Verfahrens von § 1 eine nicht entartete Ausgangsbewegung zu gewinnen, sie ist wie immer gegeben durch die Hamiltonsche Funktion

$$H_0^* = H_0 + \lambda \overline{H_2} = W_0^* \tag{3}$$

($\overline{H_2}$ bedeutet wieder den Mittelwert über den Einheitskubus der nicht entarteten Winkelvariablen w_a^0 = dem Zeitmittelwert über die ungestörte

[1]) Gleichung (40) S. 22 der angeführten Arbeit.
[2]) Gleichung (29) S. 16.
[3]) ZS. f. Phys. **14**, 44, 1923.

Bewegung). Gleichung (3) bezieht die säkularen Störungen der w_ϱ^0 mit ein. Es wird zweifellos in vielen Fällen möglich und geraten sein, sie streng zu integrieren. Das ist etwa der Fall bei dem Beispiel zweier gekoppelter Rotatoren, welches von Born und Heisenberg in der zitierten Arbeit herangezogen wird.

Es ist aber auch ein Näherungsverfahren zur Integration von Gleichung (3) möglich — eben das Bohlinsche[1]) —, und diese Möglichkeit ist der erste Punkt, in dem sich die Störungsrechnung bei zufälliger Entartung von anderen Fällen unterscheidet. Sie beruht auf der willkürfreien Bestimmtheit der entarteten Wirkungs- und Winkelvariablen schon bei der ungestörten Bewegung und erlaubt, jene als erste Näherungen für die gestörte Bewegung anzusehen. Doch ist hier gleich eine Einschränkung zu machen: Während die Wirkungsvariablen $\overline{J}_\varrho$ des Problems (3) sich von den J_ϱ^0 tatsächlich nur um Korrektionsglieder unterscheiden, die mit λ verschwinden, sind die zugehörigen $\overline{w}_\varrho$, wie wir sehen werden, endlich verschiedene Funktionen der w_ϱ^0 und bleiben es definitionsgemäß auch im Limes $\lambda \to 0$, nur erstarren dann sowohl die $\overline{w}_\varrho$ als die w_ϱ^0 zu Konstanten. Der Grund ist folgender: Wir sahen in § 1[2]), daß bei Entartung das gleichmäßige Anwachsen der $\overline{w}$ und w^0 aufhören kann. Z. B. kann w_ϱ^0 bei der Bewegung (3) librieren, während die zugehörige Winkelvariable $\overline{w}_\varrho$ „rotiert", sie werden sich also durch eine endliche Transformation unterscheiden. Trotzdem ist es möglich, die Erzeugende T der Transformation $(w^0 J^0) \to (\overline{w}\,\overline{J})$ als Potenzreihe in λ anzusetzen, da wenigstens $\overline{J} - J^0$ mit λ verschwindet.

Bohlin zeigt mit Hilfe einer algebraischen Analogie, daß wegen (2) keine Reihe von ganzen Potenzen von λ zu erwarten ist, sondern daß die Entwicklung nach $\sqrt{\lambda}$ fortschreitet. Wir setzen daher

$$T(\overline{J}\,w^0) = T_0 + \sqrt{\lambda}\,T_1 + \lambda T_2 + \lambda\sqrt{\lambda}\,T_3 + \cdots \qquad (4)$$

und haben, wie üblich, von vornherein bei der Indizierung der Störungsfunktionen H_n auf diese Form Rücksicht genommen. Die Transformationsgleichungen werden

$$J^0 = \frac{\partial T}{\partial w^0}, \qquad \overline{w} = \frac{\partial T}{\partial \overline{J}}. \qquad (5)$$

[1]) Es ist verwandt mit dem von Born und Heisenberg im Falle eigentlicher Entartung und $\overline{H}_1 = 0$ benutzten, um die Bewegung $H_0^* = H_0 + \lambda \overline{H}_1$ näherungsweise zu integrieren. Wir sahen in § 2, daß dieser erste Schritt dort überflüssig ist.

[2]) Beim Besprechen der Gleichung (14).

Es ist aber noch auf einen zweiten Punkt aufmerksam zu machen, der für die Störungsrechnung bei zufälliger Entartung charakteristisch ist. Die linke Reihe der Gleichungen (5) muß so beschaffen sein, daß sie eine Entwicklung von H an der kritischen ein für allemal festen Entartungsstelle $J^0 = J^*$ erlaubt. T_0 muß daher die Form haben

$$T_0 = \sum J_k^* w_k^0 \qquad (k = 1 \ldots f). \tag{6}$$

Wir haben aber zu unterscheiden zwischen diesen festen Werten J^* und den neuen Wirkungsvariablen $\overline{J}$, welche zwar für eine Bewegung konstant, von Bahn zu Bahn aber veränderlich zu denken sind [wie z. B. schon aus der zweiten Reihe der Gleichung (5) hervorgeht]. Physikalisch gesprochen ist die Aufgabe, in der Umgebung einer einzigen zufällig entarteten Ausgangsbewegung eine uneingeschränkte Mannigfaltigkeit von gestörten Bewegungen aufzusuchen. Für die Freiheitsgrade α genügt es, $\overline{J}$ aufzuspalten in den festen Anteil J^* und den frei wählbaren Anteil

$$\overline{J}_\alpha - J_\alpha^* = \sqrt{\lambda}\, \overline{K}_\alpha \quad [\overline{K} \text{ sei von der Größenordnung (1)}]. \tag{7}$$

So entsteht als erster Teil von T_1 die Summe $\sum K_\alpha w_\alpha^0$. Der zweite Teil muß die $\overline{J}_\varrho$ enthalten in einer Form, die durch den Charakter der säkularen Bewegungen der w_ϱ^0 bestimmt ist.

Nach diesen Vorbemerkungen stellen wir die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung für T auf, indem wir (5) mit (4) in (1) einsetzen und erhalten:

$$\begin{aligned} H_0^* = {} & H_0\,(J_\alpha^* J_\varrho^*) + \sqrt{\lambda}\left\{\sum v_\alpha^* \overline{K}_\alpha\right\} \\ & + \lambda\left\{\sum v_\alpha^* \frac{\partial T_2}{\partial w_\alpha^0} + \frac{1}{2!}\sum\sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\alpha^* \partial J_\beta^*}\overline{K}_\alpha \overline{K}_\beta \right. \\ & + \frac{1}{2!}\sum\sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\alpha^* \partial J_\varrho^*}\overline{K}_\alpha \frac{\partial T_1}{\partial w_\varrho^0} + \frac{1}{2!}\sum\sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\varrho^* \partial J_\sigma^*}\frac{\partial T_1}{\partial w_\varrho^0}\frac{\partial T_1}{\partial w_\sigma^0} \\ & \left. + \overline{H}_2\,(J_\alpha^* J_\varrho^* w_\delta^0)\right\} + \lambda\sqrt{\lambda}\,\{\,\}_3 + \lambda^2\{\,\}_4 + \cdots = W_0^*. \end{aligned} \tag{8}$$

Wir setzen demgemäß

$$W_0^* = W_0 + \sqrt{\lambda}\, W_1 + \cdots,$$

dann folgt zunächst $$H_0(J_\alpha^* J_\varrho^*) = W_0, \tag{9_0}$$

und $$\sum v_\alpha^* \overline{K}_\alpha = W_1\ ^1), \tag{9_1}$$

ferner aus dem Gliede mit λ $$\frac{\partial T_2}{\partial w_\alpha^0} = 0$$

---

[1]) W_1 verschwindet nur, wenn man sich bezüglich der $\overline{J}_\alpha$ auf die Werte J_α^* beschränkt!

und
$$A + \sum B_\varrho \frac{\partial T_1}{\partial w_\varrho^0} + \sum\sum C_{\varrho\sigma} \frac{\partial T_1}{\partial w_\varrho^0} \frac{\partial T_1}{\partial w_\sigma^0} + \overline{H}_2 = W_2 \qquad (9_2)$$
mit den Bedeutungen
$$A = \sum\sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\alpha^\bullet \partial J_\varrho^\bullet} \overline{K}_\alpha \overline{K}_\beta, \qquad B_\varrho = \sum \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\alpha^\bullet \partial J_\varrho^\bullet} \overline{K}_\alpha$$
und
$$C_{\varrho\sigma} = \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_\varrho^\bullet \partial J_\sigma^\bullet}.$$
(9_2) ist selbst eine Differentialgleichung vom Hamilton-Jacobischen Typus, sie entspricht der Hamiltonschen Funktion
$$H^* = A + \sum B_\varrho p_\varrho + \sum\sum C_{\varrho\sigma} p_\varrho p_\sigma + \overline{H}_2(q_\varrho) = W_2$$
und ist in dem eingeschlagenen Näherungsverfahren der eigentliche Ersatz für (3). Bei bestimmter Wahl der $\overline{J}_\alpha$ $(\overline{K}_\alpha = 0)$ reduziert sie sich auf
$$\sum\sum C_{\varrho\sigma} p_\varrho p_\sigma + \overline{H}_2(q_\varrho) = W_2$$
und erlaubt dann die Lösung
$$p_\varrho = \frac{\partial T_1}{\partial w_\varrho^0} = 0, \qquad q_\varrho = w_\varrho^0 = \text{const},$$
die, wie Born und Heisenberg gezeigt haben, quantentheoretisch allein in Frage kommt.

Im allgemeinen Falle hängt es vom Charakter der Störungsfunktion $\overline{H}_2$ ab, ob (9_2) integriert werden kann oder nicht. Das Bohlinsche Verfahren hat also zwar das Bewegungsproblem vereinfacht, es erlaubt aber ebensowenig wie die anderen Methoden eine Berechnung beliebiger Störungen eines entarteten Systems. Wir nehmen hier an, daß Gleichung (9_2), etwa durch Separation der Variablen, integriert werden kann, daß also Phasenintegrale
$$\overline{K}_\varrho = \oint \frac{\partial T_1}{\partial w_\varrho^0} d w_\varrho^0$$
definiert sind, mit deren Hilfe sich $T_1 = T_1(\overline{K} w^0)$ ergibt. Diese Phasenintegrale unterscheiden sich aber (durch den Integranden) von den Wirkungsvariablen
$$\overline{J}_\varrho = \oint \frac{\partial T}{\partial w_\varrho^0} d w_\varrho^0 = J_\varrho^\bullet \oint d w_\varrho^0 \mid \sqrt{2} \overline{K}_\varrho.$$
Wir denken uns gleichwohl T_1 als Funktion der $\overline{K}$ und w^0 aufgeschrieben.

Da es augenblicklich nur darauf ankommt, eine voll entfaltete Bewegung zu finden, die als Ausgangspunkt für das Verfahren von § 1 dienen kann, so stellen wir hier die erste Näherungsrechnung ein, indem

wir willkürlich $T_2 = T_3 = \cdots = 0$ setzen. Das entspricht freilich nicht der Integration von (3), sondern derjenigen des Problems

$$H_0^* = H_0 + \lambda H_2 - \lambda\sqrt{\lambda}\,\{\,\}_3 - \lambda^2\{\,\}_4 - \cdots = W_0^* = W_0 + \sqrt{\lambda}\,W_1 + \lambda\,W_2.$$

Wir setzen diesen Wert jetzt in H ein, indem wir gleichzeitig mit der von (5) etwas verschiedenen Transformation

$$J^0 = \frac{\partial T(\overline{K}w^0)}{\partial w^0}, \qquad \overline{w} = \sqrt{\lambda}\frac{\partial T}{\partial \overline{K}} = \frac{\partial T_1(\overline{K}w^0)}{\partial \overline{K}} \tag{10}$$

die Variablen $\overline{K}\,\overline{w}$ eingeführt denken, die zwar nicht bezüglich H, aber in bezug auf $\mathfrak{H} = \dfrac{H - W_0}{\sqrt{\lambda}}$ kanonisch sind. Das Resultat ist die Hamiltonsche Funktion

$$\frac{H - W_0}{\sqrt{\lambda}} = W_1(\overline{K}_\alpha) + \sqrt{\lambda}\{W_2(J^*_\alpha J^*_\varrho \overline{K}_\alpha \overline{K}_\varrho) + H_2(K\overline{w})\}$$
$$+ \lambda\{\overline{K}\,\overline{w}\}_3 + \cdots = \frac{W - W_0}{\sqrt{\lambda}}$$

oder

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0(\overline{K}_\alpha) + \sqrt{\lambda}\,\mathfrak{H}_1(\overline{K}_\alpha \overline{K}_\varrho \overline{w}_\alpha \overline{w}_\varrho) + \lambda\,\mathfrak{H}_2 + \cdots = \mathfrak{W}. \tag{11}$$

Wir sind also zwar nicht beim Fall des § 1, sondern dem des § 2 angelangt, und es ist noch die übliche Umordnung von $\mathfrak{H}$ notwendig. Eine abermalige Berechnung säkularer Störungen kommt aber nicht in Frage, da der Mittelwert $\overline{\mathfrak{H}}_1$ schon die Form $W_2(\overline{K}_\alpha \overline{K}_\varrho)$ hat. Es besteht also kein Hindernis mehr, nach Umstellung in der Weise des § 1 vorzugehen.

Die endgültigen Wirkungsvariablen des gestörten Systems sind aber nicht die sich ergebenden

$$K = \overline{K} + \text{periodische Funktion der } \overline{w},$$

sondern die Wirkungsvariablen

$$J = J^* + \sqrt{\lambda}\,K.$$

§ 4. Wenige Worte zur Störungsrechnung bei Grenzentartung mögen noch angefügt werden, obwohl sie nichts Neues bringen, sondern nur das Zustandekommen dieses Falles in einfacher Weise verständlich machen sollen.

Die seither angegebenen Methoden müssen immer dann versagen, wenn die Funktionen H_n an der betrachteten Stelle J^0 keine Taylorentwicklung nach den ΔJ^0 erlauben. Physikalisch realisiert ist dieser Fall z. B. immer, wenn die Libration irgend einer Koordinate einschläft zur Beharrung im Librationszentrum. Daß das so ist, lehrt eindringlich ein sehr einfaches Beispiel.

Denken wir uns einen linearen, vertikalen harmonischen Oszillator von der Masse und Frequenz 1 unter dem Einfluß der Schwere. Seine Hamiltonsche Funktion lautet in gewöhnlichen Koordinaten

$$H = \frac{1}{2} p^2 + \frac{1}{2} 2\pi q^2 + \lambda q = W.$$

Zu den Winkel- und Wirkungsvariablen des ungestörten Systems gehen wir über mit Hilfe einer Poincarétransformation

$$\left.\begin{aligned} p &= \sqrt{2J^0} \cos 2\pi w^0, \\ q &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{2J^0} \sin 2\pi w^0 \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

und gewinnen die Form

$$H = J^0 + \lambda \frac{1}{2\pi} \sqrt{2J^0} \sin 2\pi w^0 = H_0 + \lambda H_1 = W.$$

Wie man sieht, erlaubt H_1 keine Taylorsche Entwicklung für $J^0 = 0$, und so würde es auch mit einer beliebigen anderen Störungsfunktion sein, wenn sie nicht zufällig nur von q^2 abhängig wäre. Auch macht es für die Allgemeinheit nichts aus, daß wir von vornherein nur an einen harmonischen Oszillator gedacht haben, denn in der unmittelbaren Umgebung eines Librationszentrums erweist sich jedes mechanische System als quasielastisch gebunden.

Die wohlbekannte einfache Lösung der gestörten Bewegung in unserem Beispiel lehrt aber, daß die Schwierigkeit nur formaler Natur ist und an der Einführung ungeeigneter Koordinaten liegt. Das ist auch einleuchtend, denn für verschwindende Libration wird die Abbildung des q-Raumes auf den w^0-Raum durch (1) unstetig, weil nicht das Argument der Fourierreihe konstant wird, sondern die Amplitude verschwindet. Das Heilmittel besteht deshalb in der Nichtbenutzung der Winkelkoordinaten bzw. der Rückkehr zu gewöhnlichen Koordinaten pq (die in den meisten Arbeiten mit $\xi\eta$ bezeichnet sind) durch eine umgekehrte Poincarétransformation (1).

Für die Durchführung dieses Gedankens sei auf die Arbeiten von Nordheim[1]) verwiesen, zu deren leichterem Verständnis gerade der Vergleich mit unserem Beispiel beitragen kann. In den betreffenden Arbeiten ist übrigens unerwähnt geblieben, daß das dort eingeschlagene Verfahren nur zum Ziele führt, wenn das Problem eine Separation der grenzentarteten von den übrigen Freiheitsgraden erlaubt.

[1]) ZS. f. Phys. **17**, 316, 1923, und **21**, 242, 1924, für Spezialfälle sowie Kap. 46 in Borns Atommechanik für den allgemeinen Fall.

Über den Einfluß der Ionengröße auf die Zustandsgleichung starker Elektrolyte.

Von **J. Frenkel** und **B. Finkelstein** in Leningrad.

(Eingegangen am 9. November 1925.)

Es wird der Versuch gemacht, eine Zustandsgleichung für die starken Elektrolyte aufzustellen, welche nach ihrer Form der wohlbekannten van der Waalsschen Gleichung ähnlich ist und das Verhalten der Lösungen von relativ hohen Konzentrationen quantitativ befriedigend wiedergibt.

Wir wollen annehmen, daß der osmotische Druck p_0 in Lösungen starker Elektrolyte sich aus einer Gleichung vom Typus

$$(p_0 + p_e)(v - b) = \tfrac{2}{3} L \qquad (1)$$

berechnen läßt, wo L die mittlere kinetische Energie aller in der betrachteten Lösung befindlichen Teilchen des gelösten Stoffes bedeutet. Die inneren Kräfte, welche die Abweichungen im Verhalten der Lösungen von den Gesetzen der idealen Gase verursachen, können in zwei Teile zerlegt werden: 1. die Coulombschen Kräfte, welche den punktförmigen Ionen entsprechen würden, und 2. die Abstoßungskräfte, welche durch die endliche Ionengröße bedingt sind. Dementsprechend bedeutet p_e den von punktförmigen Ionen herrührenden inneren Druck, während b eine für die abstoßenden Kräfte maßgebende Größe ist, die dem Vierfachen des Volumens aller Ionen gleichgesetzt wird.

Betrachten wir den Fall eines binären ein-einwertigen Elektrolyten, welchen wir als völlig dissoziiert annehmen wollen. Wenn sich ein Mol Salz in v cm³ der Lösung befindet, so wird die Formel (1) zu

$$(p_0 + p_e)(v - b) = 2RT$$

($R = 8{,}315 \cdot 10^7$; T die absolute Temperatur)

oder, in etwas anderer Schreibweise,

$$\frac{p_0 v}{RT} = 2 + \frac{B}{v}, \qquad (2)$$

wo

$$B = 2b - \frac{p_e v^2}{RT} \qquad (2a)$$

ist, wenn in der Zerlegung des Ausdrucks $\dfrac{v}{v - b}$ nach Potenzen der Größe b/v nur die zwei ersten Glieder beibehalten werden.

Andererseits erhält man durch Anwendung des Virialsatzes leicht die folgende Gleichung

$$W = 2L - 3p_0 v,$$

wo W das gesamte Virial der inneren Kräfte bedeutet, oder nach einer leichten Umrechnung

$$\frac{p_0 v}{RT} = 2 - \frac{W}{3RT}. \tag{3}$$

Aus der Gegenüberstellung der Gleichungen (2) und (3) ergibt sich als „erster Virialkoeffizient" B

$$B = -\frac{W}{3RTc} \tag{4}$$

$\left(c = \frac{1}{v}\right.$ ist die Anzahl von Molen im cm³ der Lösung$\left.\right)$.

Das gesamte Virial W der inneren Kräfte kann auch in zwei Teile zerlegt werden:

$$W = W' + W'',$$

wo W' den Coulombschen Kräften, und W'' den von der endlichen Ionengröße herrührenden Abstoßungskräften entspricht. Da bekanntlich $W' = -\bar{U}'$, wo $\bar{U}'$ die mittlere potentielle Energie von Coulombschen Kräften bedeutet, so haben wir nach der Theorie von Debye und Hückel[1]) für sehr verdünnte Lösungen

$$W' = -U' = \frac{\mathfrak{N}\varepsilon^2 \varkappa}{D} \tag{5}$$

($\varkappa^2 = \frac{8\pi\varepsilon^2 \mathfrak{N} c}{DkT}$; $\mathfrak{N}$ die Avogadrosche Zahl; ε das elektrische Elementarquantum; D die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels).

Dies entspricht dem Falle, daß in der allgemeinen Gleichung (2) die Größe b gleich Null gesetzt wird. Daraus ergibt sich die folgende Beziehung

$$p_e = \frac{\mathfrak{N}\varepsilon^2 \varkappa c}{3D}. \tag{6}^{2})$$

Zwar ist diese Beziehung nur für sehr verdünnte Lösungen streng gültig, wir wollen sie aber auch im Falle konzentrierter Lösungen anwenden, indem der Einfluß der Ionengröße durch den Koeffizienten b berücksichtigt wird.

---

[1]) Phys. ZS. **24**. 185, 1923

[2]) Es sei hier angedeutet, daß der „innere Druck" p_e, welcher den Abweichungen im Verhalten der Lösungen starker Elektrolyte von idealen Lösungen zum größten Teile Rechnung trägt, nicht der zweiten Potenz (wie bei Gasen), sondern der $^3/_2$ Potenz der Konzentration proportional ist.

Durch Einsetzen von (6) in (2a) ergibt sich [1])

$$B = 2b - \frac{\Re \varepsilon^2 \varkappa}{3 D R T c}$$

und folglich

$$p_0 = 2 R T c - 2 R T b c^2 - \frac{\Re \varepsilon^2 \varkappa c}{3 D}. \qquad (7)$$

Es sei bemerkt, daß bei Debye und Hückel der Übergang zu den höheren Konzentrationen auch durch die Einführung der endlichen Dimensionen der Ionen ermöglicht wird; die Art aber, in welcher dies Platz greift, scheint uns sehr künstlich und logisch unzutreffend zu sein.

Es ist nämlich nach ihrer Vorstellung das Ion als eine dielektrische Kugel vom Radius a anzusehen, in deren Mittelpunkt die ganze Ladung des Ions konzentriert gedacht wird, während das Innere der Kugel mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt ist. Dabei wird das elektrostatische Potential der äußeren Ionenatmosphäre innerhalb der Kugel für konstant gehalten. Es ist aber sehr zweifelhaft, ob es möglich ist, diese Vorstellung mit den wirklichen Verhältnissen in Einklang zu bringen, nicht nur vom prinzipiellen Standpunkt aus, sondern auch aus experimentellen Gründen, da die Ergebnisse dieser Theorie in gewissen Fällen ganz fehlerhaft sind [2]).

Die Auswertung der „Ionenradien" im Gebiet höherer Konzentrationen wird am zweckmäßigsten unter Mitbenutzung des Aktivitätskoeffizienten φ ausgeführt. Auf Grund bekannter thermodynamischer Beziehungen [3]) nehmen wir folgende einfache Umrechnungen vor:

$$\int_{\bar{c}}^{c} \frac{d p_0}{c} = 2 R T \ln \frac{c \varphi}{\bar{c}}$$

$$p_0 = 2 R T c + 2 R T b c^2 - \tfrac{2}{3} \frac{A}{D} \sqrt{\frac{2 c^3}{D T}}; \quad A = \Re^2 \varepsilon^3 \sqrt{\frac{\pi}{R}} = 7{,}77 \cdot 10^{15}$$

$$\int_{\bar{c}}^{c} \frac{d p_0}{c} = 2 R T \ln \frac{c}{\bar{c}} + 4 R T b c - \frac{2 A}{D} \sqrt{\frac{2 c}{D T}}$$

$$\ln \varphi = 2 b c - \frac{A}{D R T} \sqrt{\frac{2 c}{D T}} \qquad (8)$$

---

[1]) Diese Formel entspricht dem folgenden Ausdruck für das Virial der Abstoßungskräfte: $W'' = -6 R T c . b$. Dasselbe gilt offenbar auch bei der van der Waalsschen Theorie der Gase.

[2]) O. Schärer, Phys. ZS. **25**, 145, 1924.

[3]) A. Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1086, 1924.

(c ist die Konzentration, bei welcher der Einfluß der elektrischen Kräfte ganz verschwindet und unsere Lösung als eine ideale Lösung betrachtet werden kann).

Indem wir alle weiteren Rechnungen nur für wässerige Lösungen starker Elektrolyte bei der Temperatur $t = 25^0$ C ($D = 78{,}77$) ausführen, ergibt sich

$$\gamma b = 1151{,}30 \cdot \lg_{10} \varphi + 410{,}83 \sqrt{2\gamma}, \qquad (9)$$

wo γ die Zahl von Molen im Liter Lösung bedeutet.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen angeführt.

Die Werte für die Aktivitätskoeffizienten sind den Arbeiten von Hückel und Scatchard [1]) entnommen.

Wir haben immer $\gamma' = \gamma$ gesetzt (γ' die Zahl von Molen in 1000 g Wasser), da unsere Rechnung nur orientierende Werte liefern soll.

Tabelle 1. LiCl.

γ	$a \times 10^8$ cm
0,00990	4,12
0,0291	4,16
0,0996	3,19
0,2976	3,06
0,980	2,82
2,835	2,67

Tabelle 2. NaCl.

γ	$a \times 10^8$ cm
0,02	2,88
0,10	2,56
0,50	2,67
1,00	2,58
3,00	2,41
5,41	2,33

Tabelle 3. KCl.

γ'	$a \times 10^8$ cm
0,61	2,89
0,1	2,87
—	—
—	—
—	—
1,60	2,53

Wir sehen also, daß die Berechnung der Ionenradien nach unserer Methode Werte von der richtigen Größenordnung gibt, welche eine gute Konstanz für sehr verschiedene Konzentrationen (im Gebiet von $\gamma = 0{,}01$ bis $\gamma = 3$) zeigen. Das ausgesprochene Anwachsen der Größe a beim Übergang zu den Atomen mit niederen Ordnungszahlen läßt sich auf eine anwachsende Hydratation zurückführen, d. h. die Größe a ist für den Radius der wässerigen Hülle, welche sich offenbar um jedes Ion in der Lösung ausbildet, maßgebend. Diese Auffassung wird durch die auf anderen Gebieten liegenden Untersuchungen bestätigt [2]). Das Anwachsen der Ionenradien mit abnehmender Konzentration weist auf dasselbe hin.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut.

[1]) E. Hückel, Phys. ZS. **26**, 95, 1915; G. Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 648, 1925.

[2]) Siehe z. B. F. Hüttig und M. Keller, ZS. f. Elektrochem. **31**, 390, 1925.

Über lichtelektrische Leitung im Selen.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl** in Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1925.)

Die kennzeichnenden Erscheinungen des lichtelektrischen Primärstromes werden nunmehr auch für eine der Selenmodifikationen nachgewiesen. Im roten isolierenden Se setzt der lichtelektrische Strom mit einem endlichen Werte trägheitslos ein (§ 3). Der Einsatzwert ist der Lichtenergie proportional (Fig. 3). Die spektrale Verteilung der Lichtwirkung zeigt das charakteristische Maximum an der optischen Absorptionskante bei etwa 0,7 mμ (Fig. 5 u. 6). Durch Bestrahlung mit lichtelektrisch wirksamem („erregenden") Licht wird das Absorptionspektrum nach längeren Wellen erweitert (Fig. 7). Der Ersatz der Elektronen (im elektrischen Felde „positiver Primärstromanteil") erfolgt durch thermische Bewegung größtenteils innerhalb einiger Sekunden (Fig. 8 u. 10). Außerdem durch Absorption solchen („langwelligen") Lichtes, dessen Absorption erst durch die „Erregung" hervorgerufen worden ist. In beiden Fällen führt der Ersatz der Elektronen zum ursprünglichen Absorptionsspektrum zurück. Der zeitliche Verlauf des lichtelektrischen Primärstromes und die Ausbildung eines stationären Zustandes gleicht weitgehend dem an verfärbtem NaCl bei erhöhter Temperatur beobachteten (Fig. 8 bis 11). Demnach scheint in der Tat der Leitungsmechanismus in beiden Kristallgruppen mit lichtelektrischer Leitung (Eigen- und Fremdfärbung) in wesentlichen Zügen übereinzustimmen. — § 6 berührt die weite Verbreitung der einen der beiden wesentlichen Grundlagen der Kristallphosphoreszenz. — § 7 nimmt zu den bisherigen Messungen an metallischem und technischem Selen Stellung und lehnt ihre lichtelektrische Deutung ab. Es wird an einigen Beispielen dargelegt, daß diese Beobachtungen durchweg komplizierte Sekundärstromerscheinungen betreffen.

§ 1. Nach den Angaben der Literatur[1]) soll das isolierende, rote, kristalline Selen nicht lichtelektrisch leiten. Lichtelektrische Leitung wird nur den metallischen Modifikationen zugeschrieben, die zwischen 90 und 220° entstehen. — Gegen diese Darstellung haben wir in zwiefacher Hinsicht Einwendungen zu machen:

1. Rotes Se hat einen hohen Brechungsindex ($n > 2$), und ein solcher ist nach unseren Erfahrungen stets mit lichtelektrischer Leitung verbunden[2]). In der Tat hatten gleich unsere ersten, orientierenden Versuche eine lichtelektrische Leitung des roten isolierenden Selens ergeben[3]). Quantitativ verwertbare Zahlen haben wir jedoch erst in den letzten Monaten erhalten, nachdem es hier Herrn Dr. Kyropulos gelungen war, für diese Versuche isolierende „rote" Selenkristalle bis zu

[1]) Eine sehr vollständige und nützliche Zusammenstellung bei Chr. Ries, Das Selen. Diessen vor München, J. C. Hubers Verlag, 1918.

[2]) B. Gudden und R. Pohl, Phys. ZS. **22**, 529, 1921.

[3]) B. Gudden und R. Pohl, ebenda **23**, 417, 1922.

2 mm Kantenlänge herzustellen. Wir geben die Messungen in den § 3 bis 8.

2. Wir glauben, daß es sich bei allen lichtelektrischen Erscheinungen, die man bisher an metallischem Se beobachtet hat, um kohärerähnliche Vorgänge handelt: die beobachteten Ströme werden relaisartig ausgelöst, indem das Licht durch molekulare Umbildungen vorübergehend leitende Bahnen schließt. Es sind in unserer Bezeichnungsweise „Sekundärströme". Wir halten es zwar nach Analogie für recht wahrscheinlich, daß der primäre, auslösende Vorgang auch im metallischen Selen in einer lichtelektrischen Elektronenabspaltung besteht, bei der im Grenzfall jedes absorbierte $h\nu$ ein Elektron beweglich machen kann. Wir haben aber in der Literatur keinen einzigen Versuch gefunden, der diesen Grundvorgang, kurz gesagt den „lichtelektrischen Primärstrom", auch

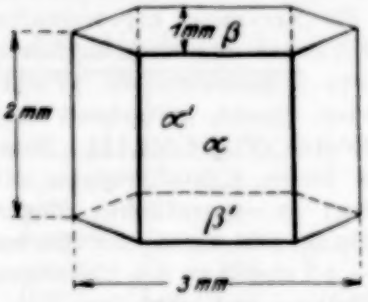


Fig. 1.

	Elektroden an Fläche	Lichteinfall auf Fläche
Lage *a*	$\alpha\,\alpha'$	β
Lage *b*	$\beta\,\beta'$	α

im metallischen Selen erkennen läßt. Auch halten wir die Aussicht, den vermuteten lichtelektrischen Primärstrom im metallischen Selen nachzuweisen, einstweilen für ziemlich gering. Das führen wir in § 8 näher aus.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Herstellung der Kristalle wird Herr Dr. Kyropulos selbst beschreiben. Es waren monokline Säulen, deren Maße für ein Exemplar in Fig 1 skizziert sind. Die Kristalle zeigten äußerlich ein tiefes Schwarzbraun von hohem, aber noch nicht metallischem Glanz. Zerdrückt lieferten sie ein hellrotes Pulver. Auf Papier gaben sie einen hellroten Strich. Ringsherum sorgfältig abgeblendet, erschienen sie im durchfallenden Licht tiefrot. In $^1/_2$ mm Dicke ließen sie Licht von $\lambda = 610$ mμ gerade noch wahrnehmbar hindurch. Für $\lambda > 740$ mμ war mit dem Auge starke Durchlässigkeit festzustellen. Eine Messung des Absorptionsspektrums war leider an keinem unserer 30 Kristalle ausführbar, da sie alle mehr oder minder porös waren. Die Hohlräume traten in der Durchsicht infolge des hohen Brechungsindex als dunkles, unregelmäßiges Maschenwerk hervor. Beim vorsichtigen Anschleifen der Kristalle waren die Löcher mit der Lupe leicht zu sehen. Die Kristalle

wurden alle ohne mechanische Bearbeitung untersucht. Sie waren so zerbrechlich, daß wir die Herstellung kisten- oder stabförmiger Stücke aufgaben. Wir beschränkten uns daher auf zwei durch die Kristallform vorgezeichnete Orientierungen, für die Feld- und Lichtrichtung aus der Skizze Fig. 1 ersichtlich sind. Als Elektroden wurden mit gleichem Erfolge Stanniolpolster, im Vakuum aufdestillierte Silberschichten und elektrolytgetränktes Fließpapier verwandt.

Der optische Teil der Versuchsanordnung bestand in einem sehr lichtstarken 3-Prismen-Spektrographen von Steinheil, einer überhitzten Wolframdrahtlampe und einem photographischen Sektorenverschluß mit pneumatischer Betätigung. Die auffallende Lichtenergie wurde mit einer Thermosäule gemessen.

Der elektrische Teil bestand aus einer Akkumulatorenbatterie, einem Einfadenelektrometer, einem Papierstreifenchronographen und einer Stoppuhr mit $^1/_{50}$-Sek.-Ablesung. Der Chronograph hatte zwei Schreibvorrichtungen. Die erste war eine Nadel zur genauen Festlegung der Elektrometerdurchgänge. Die zweite war ein Schreibstift, der, pneumatisch mit dem genannten Sektorenverschluß gekuppelt, die genauen Belichtungsdauern bestimmen ließ.

§ 3. Die Hauptkennzeichen des lichtelektrischen Primärstromes sind ein endlicher Einsatzwert und seine Proportionalität zur Lichtenergie. Eine Sättigung ist dagegen nur bei einheitlichen, fehlerfreien Kristallen zu erreichen.

Um den endlichen Einsatzwert nachzuweisen, benutzten wir unser altes Verfahren[1]): Wir bestimmten die fließenden Elektrizitätsmengen in ihrer Abhängigkeit von der Belichtungsdauer. Fig. 2 gibt das Ergebnis derartiger Meßreihen für drei verschieden stark absorbierte Wellenlängen. Man sieht in allen drei Fällen mit Sicherheit, daß die Kurven keineswegs tangential zur Abszisse einlaufen, sondern sogleich mit einer endlichen Neigung beginnen. Die Neigung der Kurven im Nullpunkt gibt den Einsatzwert des negativen Primärstromes. Der weitere für die drei Wellenlängen verschiedene Kurvenverlauf findet in § 6 seine Erklärung.

Die Proportionalität dieser Einsatzwerte zur Lichtintensität wird durch die Fig. 3 belegt. Man sieht, daß diese Proportionalität hier am isolierenden Selen genau so streng erfüllt ist wie etwa beim Diamanten[2]) oder dem durch Röntgenlicht verfärbten NaCl[3]).

[1]) Z. B. R. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **6**, 248, 1921.
[2]) R. Gudden und R. Pohl, ebenda **17**, 331, 1923.
[3]) J. Bingel, ebenda **21**, 229, 1924, Fig. 7a.

Es war uns von vornherein klar, daß bei der Beschaffenheit der Kristalle ein Suchen nach Sättigung erfolglos bleiben mußte. Wir haben daher die Stromspannungskurve nur bis zu Spannungen von 400 Volt auf-

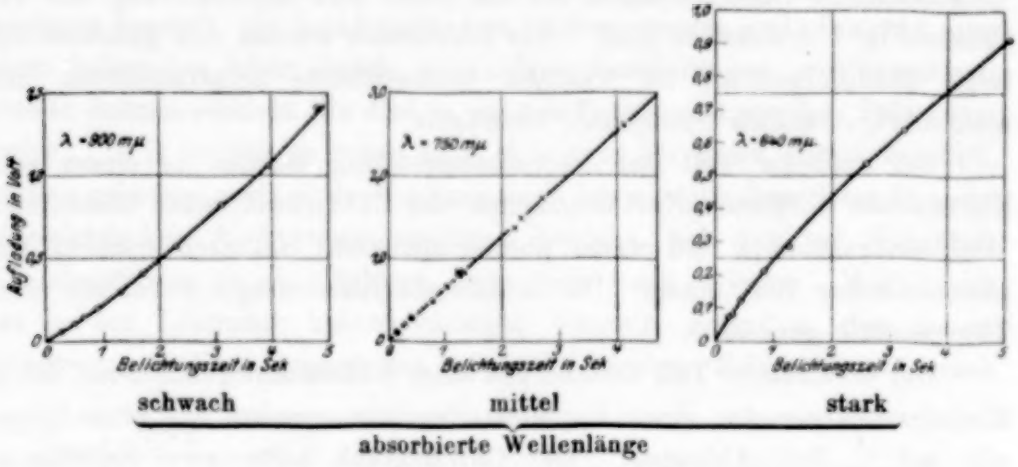


Fig. 2. Kristall Nr. 9, 260 Volt.

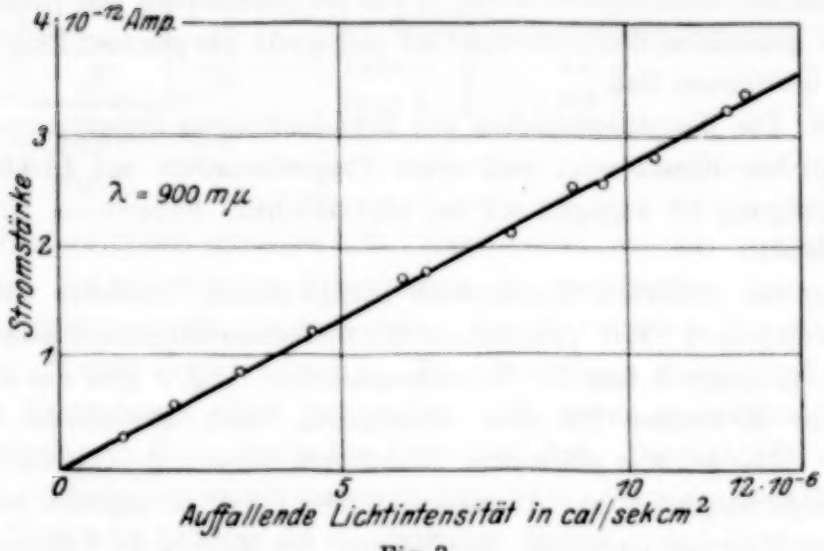


Fig. 3.

genommen. Fig. 4 zeigt den noch völlig linearen Verlauf. Hoffentlich gelingt gelegentlich die Gewinnung fehlerfreier Kristalle, um die Sättigungsspannung auch beim roten Se zu messen. Sie wäre wichtig, um den vermuteten Zusammenhang zwischen Sättigungsspannung und Brechungsindex zu prüfen.

§ 4. Die spektrale Verteilung. Nachdem der Nachweis des lichtelektrischen Primärstromes im Selen gelungen war, konnte die spektrale Verteilung untersucht werden. Warum Sekundärstrom dafür nicht

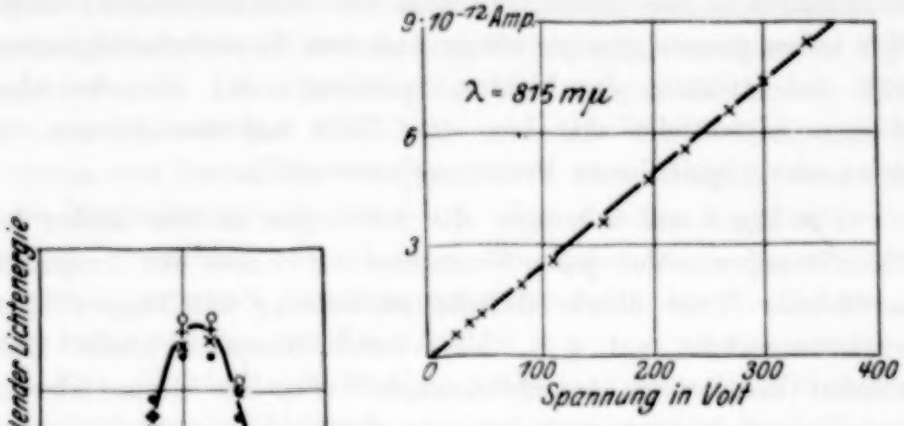


Fig. 4.

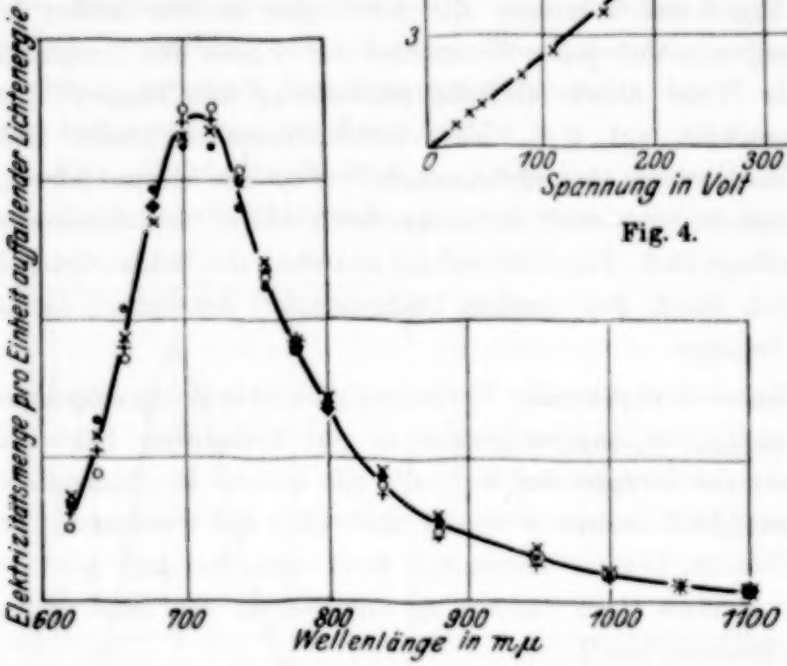


Fig. 5. Messungen an vier verschiedenen Kristallen in Lage *a* (vgl. Fig. 1).

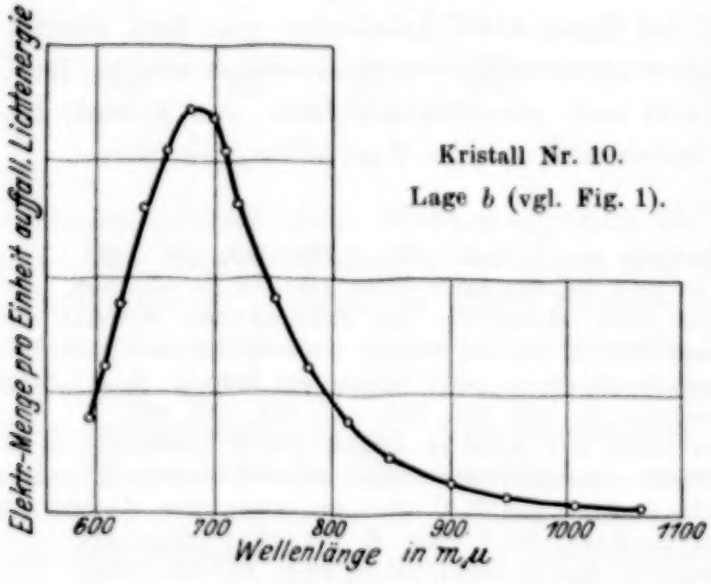


Fig. 6.

zu brauchen ist, haben wir früher an Zinnober als Beispiel ausgeführt[1]). Wir haben damals gezeigt, wie je nach den Versuchsbedingungen (Intensität und Richtung des Lichtes, Spannung usw.) ein oder sogar zwei Maxima in veränderlicher Lage und Höhe auftreten können, ohne daß ihnen eine physikalische Bedeutung zukommt[2]).

Die Fig. 5 und 6 bringen die Messungen in den beiden benutzten Orientierungen. Vor jeder Einzelmessung wurde der Ausgangszustand in üblicher Weise durch feldfreie Bestrahlung mit langwelligem Licht wiederhergestellt, vgl. § 6. Die verschiedenen Kristalle liefern bei gleicher Orientierung übereinstimmende Werte. Die kleinen Abweichungen sind Versuchsfehler, soweit sie nicht durch etwas verschiedene optische Dicken bedingt sind. Der Unterschied zwischen den beiden Orientierungen ist natürlich durch den starken Dichroismus[3]) der optisch zweiachsigen Kristalle bedingt.

Die Kurve der spektralen Verteilung gleicht in ihrem unsymmetrischen Verlauf völlig den entsprechenden an gut bekannten lichtelektrischen Leitern aus der Gruppe der Kristalle mit hohem Brechungsindex. Der langwellige Abfall kommt dadurch zustande, daß wachsende Bruchteile des auffallenden Lichtes ungenutzt durch den Kristall hindurchgehen, und gibt von etwa $\lambda = 740\,\mathrm{m}\mu$ an unmittelbar ein Bild der quantenhaften Lichtabsorption[4]).

Über die physikalische Ursache des kurzwelligen Abfalls ($\lambda < 700\,\mathrm{m}\mu$) können wir nach wie vor nur Vermutungen äußern. Doch geben diese Messungen an Selen ein weiteres Beispiel unserer Feststellung, daß dieser Abfall keineswegs erst dann eintritt, wenn das Licht schon in dünnster Schicht völlig absorbiert wird[5]). Bei $\lambda = 700\,\mathrm{m}\mu$ dringt das Licht noch sehr deutlich durch den Kristall hindurch, und die letzten Spuren sind noch bei $\lambda = 610\,\mathrm{m}\mu$ zu sehen.

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **18**, 199, 1923.

[2]) Das ist auch bei den zahlreichen Arbeiten zu beachten, in denen W. W. Coblentz und seine Mitarbeiter ein umfangreiches Material über die lichtelektrische Leitfähigkeit von Mineralien, insbesondere auch ihre hohen Werte bei der Temperatur der flüssigen Luft, beigebracht haben. Z. B.: Scientific Papers Bureau of Standards Nr. 338, 380, 398, 446, 451, 456, 462.

[3]) Dieser macht sich selbst in solchen Fällen bemerkbar, in denen vor Auffindung des Primärstromes mit verwickelten Sekundärstromerscheinungen gearbeitet wurde. Vgl. L. P. Sieg und F. C. Brown, Phys. Rev. **4**, 507, 1914 (metallisches Se), und H. Rose, ZS. f. Phys. **6**, 174, 1921 (Zinnober).

[4]) B. Gudden und R. Pohl. ZS. f. Phys. **17**, 331, 1923.

[5]) W. Heintze, ebenda **15**, 339, 1922, § 7.

Bei der Unmöglichkeit, mit dem unvollkommenen Kristallmaterial die optische Absorption zu messen, konnten wir die Messungen der Fig. 5 und 6 leider nicht auf absorbierte Lichtenergie umrechnen. Nach Analogie von Diamant und Zinkblende wäre für die Wellenlängen $>$ etwa 740 mμ eine Gerade zu erwarten, deren rückwärtige Verlängerung durch den Wellenlängennullpunkt geht. Die absolute Ausbeute betrug nach rohem Überschlag etwa 1 Proz. des Quantenäquivalents. Diese Größenordnung entsprach der Erwartung angesichts der die Elektronenbewegung beeinträchtigenden Kristallfehler.

§ 5. Die spektrale Verteilung des „erregten" Kristalles. Wir sind durch unsere Untersuchungen mehr und mehr zu der Auffassung

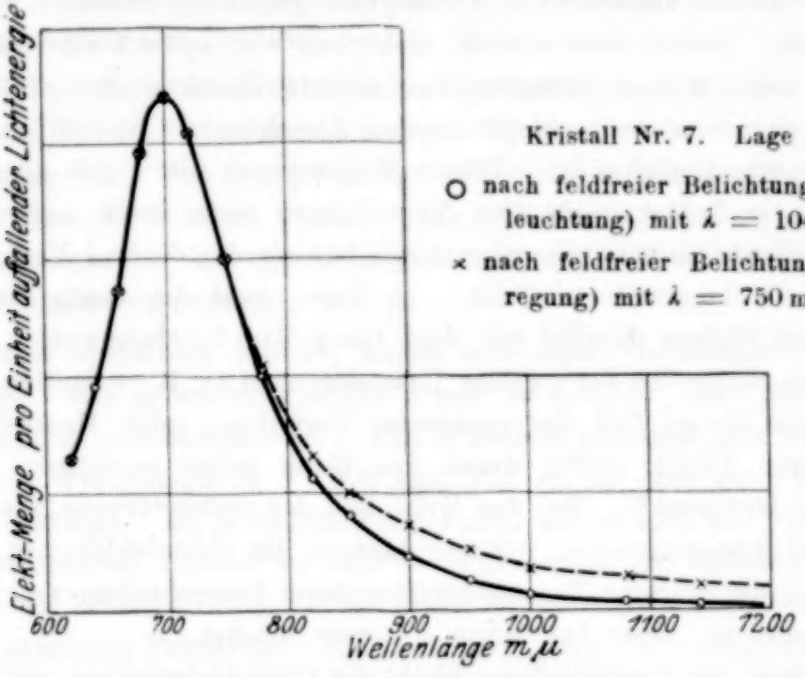


Fig. 7.

gelangt, daß innere lichtelektrische Wirkung allgemein das optische Absorptionsgebiet nach längeren Wellen zu verbreitert, also ähnlich wirkt wie Temperaturerhöhung. Kristalle in diesem Zustande haben wir als „erregt", früher gelegentlich auch als „angeregt" bezeichnet. Für beide Kristallgruppen mit lichtelektrischer Leitung liegen teils elektrische, teils optische Ausmessungen solcher Absorptionsspektra im erregten Zustande vor. Es spricht für die Allgemeingültigkeit unserer Auffassung, daß auch Selen diese Veränderung der optischen Absorption durch Bestrahlung mit lichtelektrisch wirksamem oder „erregendem" Lichte zeigt. Fig. 7 gibt die Messungen. Die Erregung erfolgte in diesem Falle zur

Vermeidung störender Polarisationen ohne elektrisches Feld. Es ist ja durch frühere Messungen erwiesen, daß die Änderung des optischen Absorptionsspektrums unabhängig davon ist, ob die Erregung im Felde oder feldfrei erfolgt. — Bei den Messungen am Selen wurde jeweils 1 Minute lang mit $\lambda = 700\ m\mu$ erregt und die Messung nach einer weiteren Minute ausgeführt.

Diese Messungen am Selen klären ferner einen Punkt, der beim Diamanten, dem ersten von uns im „erregten" Zustand untersuchten Kristall, noch unerledigt geblieben war[1]). Sie zeigen, daß die Zunahme der lichtelektrischen Primärströme im Gebiete langer Wellen durch Erregung nicht mit einer Abnahme im Gebiete des Maximums einhergeht.

Hier scheint zunächst ein Widerspruch gegen den Befund Gyulais[2]) vorzuliegen. Dieser fand sowohl elektrisch wie optisch am verfärbten Steinsalz, daß die nach Erregung beobachtete Zunahme der Ströme bei langen Wellen von einer entsprechenden Abnahme der Ströme im Gebiet des Maximums begleitet ist. Dieser Widerspruch klärt sich aber dahin auf, daß die beiden spektralen Verteilungen trotz ihrer augenfälligen Ähnlichkeit gar nicht miteinander verglichen werden dürfen. Vergleichbar sind nur die langwelligen Teile. In ihnen geht der Gang der lichtelektrischen Ströme parallel mit dem Gang der Lichtabsorption. Aber nur bei den Kristallen der zweiten Kristallgruppe (z. B. verfärbtem NaCl) ist auch der übrige Teil der spektralen Verteilung (also Maximum und kurzwelliger Abfall) völlig durch den Gang seiner selektiven Fremdabsorption bestimmt[3]). Bei den Kristallen der ersten Gruppe, also denen mit hohem Brechungsindex, nehmen dagegen die lichtelektrischen Ströme ab, obwohl die optische Eigenabsorption beim Fortschreiten zu kürzeren Wellenlängen in immer rascherem Ausmaße wächst.

Im Falle der Fremdfärbung bleibt die Gesamtabsorption der Zentren bei der Erregung weitgehend ungeändert, im Falle der Eigenfärbung wird sie durch Erregung vergrößert. Dabei verstehen wir hier, wie stets, unter „Zentrum" den Sitz einer quantenhaften und überdies elektronenabspaltenden Lichtabsorption. „Zentren" sind in unserer Auffassung stets Atome oder Moleküle, die in irgend einer Weise in ihrer Umgebung ausgezeichnet und nur in geringer Konzentration vorhanden sind. Fehlt die Auszeichnung einzelner Individuen, so kommt die aufgenommene Energie nicht in $h\nu$ Beträgen einzelnen Elektronen zugute.

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924.
[2]) Z. Gyulai, ebenda **33**, 251, 1925.
[3]) Z. Gyulai, ebenda **31**, 296, 1925.

§ 6. Nach unseren früheren Arbeiten verharrt ein Kristall nur eine begrenzte Zeit im Zustande der Erregung. Die Wärmebewegung stellt im Laufe der Zeit den ursprünglichen Zustand wieder her. Die Abklingungszeiten der Erregung schwanken von Kristall zu Kristall um Größenordnungen. Die längsten Zeiten haben wir bisher am Diamant bei Zimmertemperatur (Wochen), die kürzesten am Zinnober (Sekunden) gefunden. Bestrahlung mit Wellenlängen, für die die Absorption erst durch die Erregung geschaffen wird (von uns meist kürzend „langwellige Bestrahlung" genannt), beschleunigt die Rückkehr in den unerregten Ausgangszustand. Den Mechanismus dieses Vorganges glauben wir für die Kristalle der ersten Gruppe zu kennen[1]), für die der zweiten macht uns der experimentell unzweifelhafte Tatbestand noch immer ernste Schwierigkeiten der Deutung.

Erfolgt diese Wiederherstellung des unerregten Zustandes im elektrischen Felde, so beobachtet man eine Elektrizitätsbewegung gleicher Richtung und Größenordnung wie bei der vorausgegangenen Erregung im elektrischen Felde. Die Abklingung liefert in unserer Bezeichnungsweise den positiven Primärstromanteil zu dem in der Erregung fließenden negativen[2]).

Beim verfärbten NaCl[3]) haben wir diese Verhältnisse elektrisch verfolgt. Wir geben hier in Fig. 8 und 10 entsprechende Messungen an Selen von Zimmertemperatur. Fig. 8 bezieht sich auf eine schwach absorbierte Wellenlänge ($\lambda = 900\,\mathrm{m}\mu$), Fig. 10 auf eine stark absorbierte ($\lambda = 640\,\mathrm{m}\mu$). In letzterem Falle haben wir es also mit hoher Dichte des absorbierten Lichtes zu tun. — Wir deuten die Befunde folgendermaßen: In beiden Kurven ist das Stück bc der Einsatzwert des trägheitslosen, negativen Primärstromes bei der Erregung. Dann sinkt der negative Primärstrom trotz konstanter Beleuchtung ab, weil sich eine Polarisation (im Sinne örtlicher innerer Gegenfelder!) ausbildet. Das geschieht rascher bei der höheren Lichtdichte der Fig. 10, als der kleineren der Fig. 8. Die gestrichelten Kurvenstücke cf sollen das andeuten. Die zu den Flächen cef gehörenden Elektrizitätsmengen rühren vom positiven Primärstrom her, der sich infolge der Wärmebewegung bereits während der Erregung entwickelt. Möglicherweise kommen auch Elektronen hinzu, die vorübergehend an Hindernissen hängen geblieben waren.

---

[1]) R. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924, § 4.
[2]) R. Gudden und R. Pohl, ebenda **21**, 1, 1924.
[3]) R. Gudden und R. Pohl, ebenda **31**, 651, 1925.

Bei Schluß der erregenden Belichtung springt der Strom in den beiden Fig. 8 und 10 um den Betrag ef herunter. Dieser stellt in unserer Auffassung den negativen Primärstrom dar, wie er noch in dem durch Polarisation verminderten Felde fließt. In Fig. 8 ist ef noch 60 Proz. von bc, in Fig. 10 ist ef nur noch 25 Proz. von bc. Dann

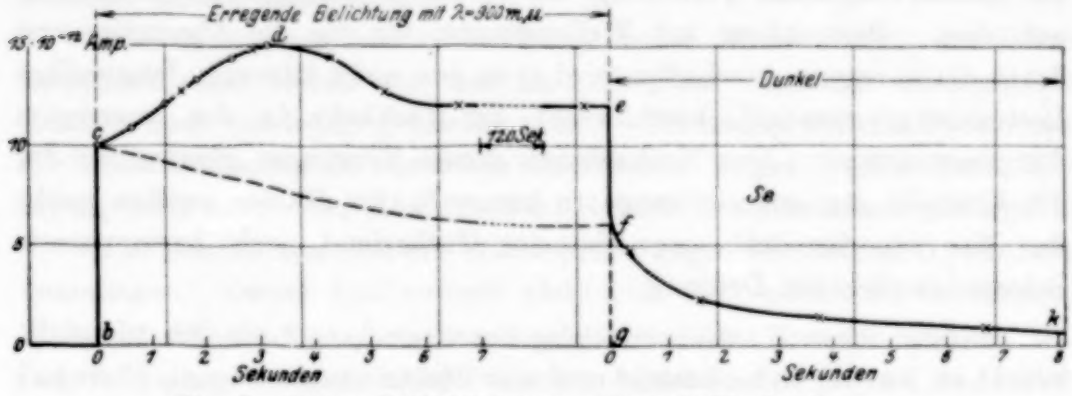


Fig. 8. Kleine Lichtintensität. Kristall Nr. 9. Lage a.

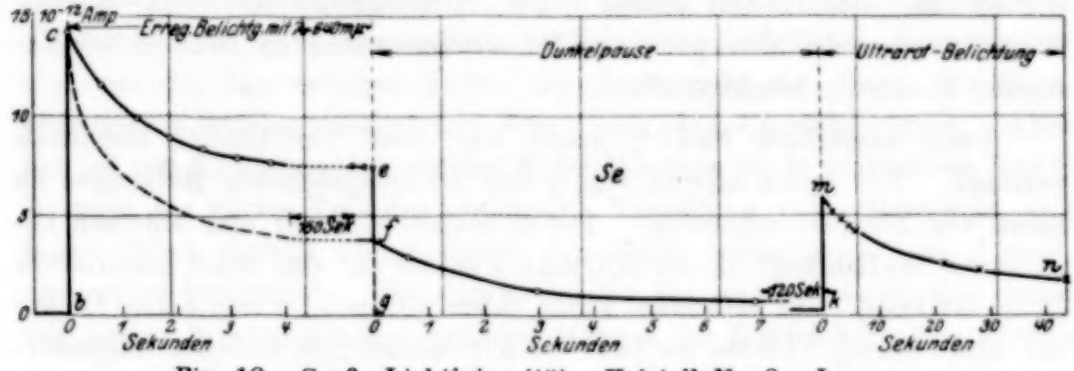


Fig. 10. Große Lichtintensität. Kristall Nr. 9. Lage a.

sinkt der Strom von f aus während der Verdunkelung allmählich auf Null herunter, anfangs rasch, später langsamer. Diesen Strom deuten wir als die Fortsetzung des thermisch ausgelösten positiven Primärstromes. Seine Abklingungszeit stellt das rote Selen hinsichtlich der Haltbarkeit des erregten Zustandes in die Nähe der Zinkblende bei Zimmertemperatur.

Läßt man nach längerer Dunkelpause (120 Sek., in Fig. 10) ultrarotes Licht [1040 mμ [1])] auf den Se-Kristall fallen, so steigt der positive Strom noch einmal mit einer steilen Zacke an, die in Fig. 10 mit kmn

[1]) Eine Wellenlänge von etwa 1200 mμ wäre besser gewesen, bei etwa 1040 mμ ist nach Fig. 7 noch eine merkliche Erregung vorhanden. Wir haben sie der Übersichtlichkeit halber in der Fig. 10 gleich abgezogen. Vgl. dazu Fig. 1 und 3 unserer Arbeit ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925, oder Fig. 9 dieser Arbeit.

bezeichnet ist. Je höher die Intensität des ultraroten Lichtes, desto spitzer die Zacke und desto steiler der Abfall, der hier auf Erschöpfung des Bestandes erregter Zentren, nicht etwa auf Polarisation beruht.

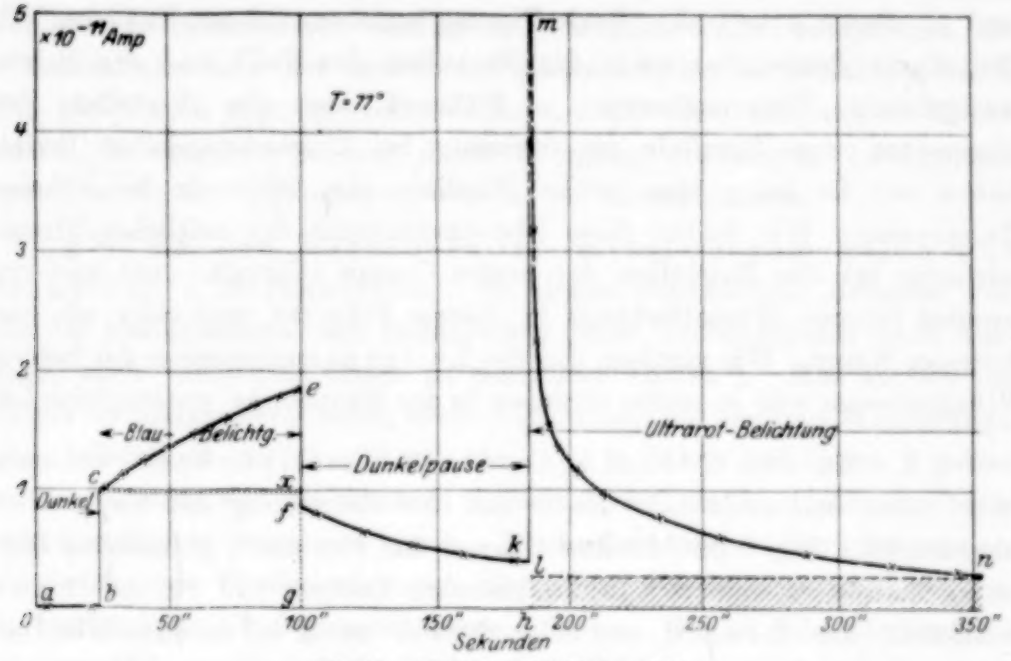


Fig. 9. Kleine Lichtintensität.

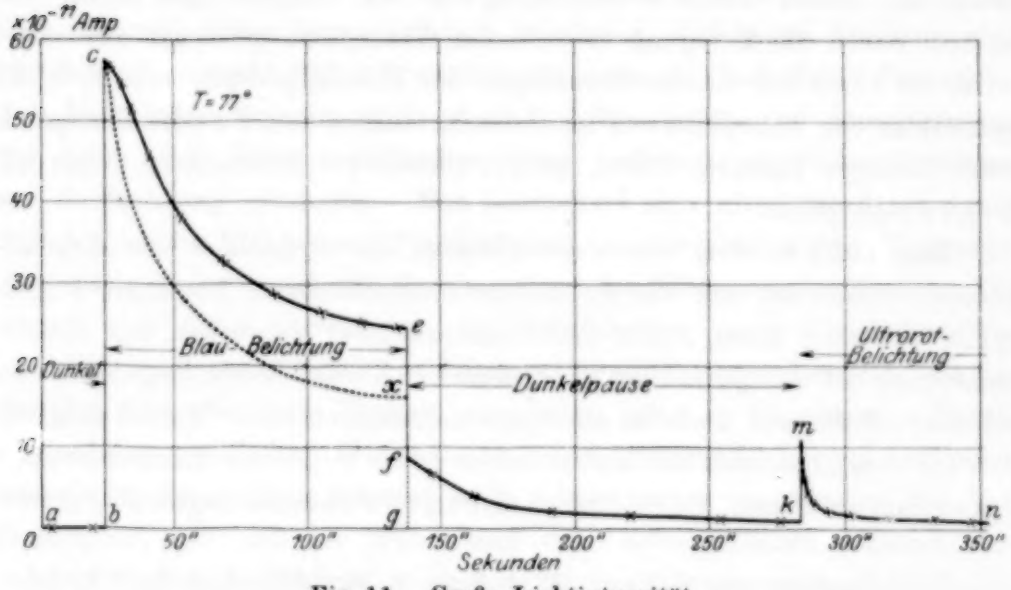


Fig. 11. Große Lichtintensität.

Unser Beispiel bezieht sich auf einen Fall geringer Ultrarotintensität (Monochromator), da kein Filter zur Hand war, das den geeigneten Wellenlängenbereich bequem mit großer Intensität auszusondern erlaubte.

Der ganze zeitliche Verlauf des lichtelektrischen Primärstromes zeigt eine sehr bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem, was wir früher am verfärbten NaCl beobachtet haben. Wir drucken hier zum Vergleich die Fig. 3 und 4 unserer älteren Arbeit noch einmal als Fig. 9 und 11 dieser Arbeit ab. Beide Figuren beziehen sich auf NaCl bei 77°. Bei dieser Temperatur zeigt das Verhalten des NaCl und des Selens weitgehende Übereinstimmung. Während also das Verhalten des Diamanten eine Parallele im Steinsalz bei Zimmertemperatur findet, haben wir im Selen eine solche Parallele zum Steinsalz bei höherer Temperatur. Wir halten diese Übereinstimmung des zeitlichen Stromverlaufes bei den Kristallen der ersten Gruppe (Eigenfärbung) und der zweiten Gruppe (Fremdfärbung) in diesem Falle für weit mehr als nur formaler Natur. Wir glauben, daß der Leitungsmechanismus der beiden Primärstromanteile in beiden Gruppen in der Hauptsache wesensgleich ist.

§ 7. Zu den Grundlagen der Kristallphosphoreszenz. Wir haben seinerzeit beim NaCl und der Erörterung der hier wieder abgedruckten Fig. 9 und 11 noch einmal den von uns[1]) gefundenen sehr engen Zusammenhang von lichtelektrischer Leitung und Phosphoreszenz behandelt, den Lenard und seine Schüler zuvor so nachdrücklich bestritten hatten[2]). — Abspaltung und Aufspeicherung von Elektronen sowie ihr Ersatz durch Wärmebewegung oder langwelliges Licht, das in dem durch die Erregung erweiterten Absorptionsspektrum absorbiert wird, ist eine der beiden Grundlagen der Kristallphosphoreszenz. NaCl gehörte zu den lichtelektrisch leitenden Kristallen mit Fremdabsorption unser heutiges Beispiel, Selen, gehört ebenso wie Diamant zu denen mit Eigenabsorption.

Man sieht wieder, wie weitverbreitet die Grundlage der Kristallphosphoreszenz ist und wie sie bei ganz verschiedenen Lichtabsorptionstypen auftreten kann. Die Lichtemission beim Einrücken der Ersatzelektronen ist demgegenüber ein Sonderfall, dessen Vorbedingungen viel seltener erfüllt und noch im einzelnen aufzuklären sind. Es ist möglich, daß bei den bekannten Sulfidphosphoren beide Typen der Lichtabsorption gemeinsam auftreten. Der *u*-Prozeß (Lenards Bezeichnungsweise) gehört

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 98, 1920; **4**, 206, 1921, § 5.

[2]) Noch 1918 betont Herr Lenard (Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore, III. Teil, Heidelberger Akademie, Seite 80), daß die lichtelektrische Leitfähigkeit „unabhängig vom Erregungszustand des Phosphors ist" und fügt dem in der Anmerkung Nr. 327 noch ausdrücklich hinzu, daß von seinen Schülern Oeder und Schmidt „gar keine Abhängigkeit vom Erregungszustande gefunden wurde".

in unserer Auffassung zu der im Selen, Diamant und reinem ZnS vorliegenden Lichtabsorption im Grundmaterial. Die *d*-Maxima können dadurch entstehen, daß verschiedene eingesprengte Sulfide des Cu usw. ihrerseits der Fig. 5 entsprechende Verteilungskurven ergeben, die sich der des Grundmaterials überlagern. Möglichenfalls entsprechen die *d*-Maxima aber auch der selektiven Fremdabsorption im verfärbten NaCl. Das bleibt noch experimentell zu klären. Auf diese und andere Einzelheiten, insbesondere in dem durch Erregung erweiterten Absorptionsspektrum der Sulfidphosphore, werden wir zurückkommen.

§ 8. Zu den Versuchen an metallischem Selen und technischen Selenzellen. Es liegen verschiedene Arbeiten vor, die die Erscheinungen am metallischen Selen lichtelektrisch nach Analogie eines ionisierten Gases zu behandeln suchen[1]). Man spricht von Wiedervereinigungsverlusten, sucht die Trägheit auf endliche Wanderungsgeschwindigkeit zurückzuführen usw. Wir haben bei diesen Arbeiten nie verstanden, daß die Autoren keinen Anstoß an der Größe der beobachteten Ströme genommen haben. Die beobachteten Elektrizitätsmengen übertreffen um Größenordnungen diejenigen, die lichtelektrisch vom absorbierten Lichte frei gemacht werden können. Es ist dabei gleichgültig, ob man sich an die im Oberflächenphotoeffekt beobachteten Zahlen hält, oder an die Höchstwerte, die nach dem Quantenäquivalenzsatz erreichbar sind. Formal kann man natürlich annehmen, daß jedes Elektron eine hinreichende Anzahl Sekundärelektronen erzeugt, doch fehlt für solche Annahme jeder experimentelle Anhalt. Wir halten es demgegenüber für sicher, daß beim metallischen Selen praktisch nur Sekundärströme zur Beobachtung gelangen. Man beobachtet also nicht die durch Licht frei gemachten Elektronen (Primärstrom), sondern sekundäre Vorgänge. Man kann diese formal als Herabsetzung des Widerstandes deuten. Es könnte sich dabei sowohl um die Verschiebung eines Gleichgewichtes zwischen zwei verschieden gut leitenden Modifikationen handeln, wie das die alte photochemische Theorie annnimmt, oder es könnte eine Herabsetzung des spezifischen Widerstandes durch Gitterauflockerung vorliegen, wie sie für Ionengitter bekannt ist[2]). Wir neigen am meisten der Auffassung zu, daß sich der Widerstand der Leitungsbahnen dadurch vermindert, daß Grenzflächen, wie sie selbst in makroskopisch einheitlichen

[1]) Zum Beispiel N. H. Hesehus, Phys. ZS. **7**, 163, 1906; A. H. Pfund, ebenda **10**, 340, 1909; L. Amaduzzi, Bologna Akad. v. 16. Jan. 1910; P. J. Nicholson, Phys. ZS. **14**, 1213, 1913.

[2]) G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **10**, 80, 84, 1922.

Kristallen in großer Zahl vorkommen, kohärerartig durch die lichtelektrische Wirkung überbrückt werden. Wie dem auch sei, auf jeden Fall möchten wir an einigen herausgegriffenen Beispielen zeigen, wie die an metallischem Selen ausgeführten Messungen durchweg typisch mit den Erscheinungen übereinstimmen, die wir mit Sekundärströmen in anderen lichtelektrischen Leitern finden.

1. Beim Se ist der Stromzuwachs im Licht (bzw. Leitfähigkeitszunahme) der Lichtintensität nicht proportional. Man beobachtet allgemein erst steil, später langsam steigende Kurven. Nach manchen Autoren[1]) soll der Strom ungefähr der Quadratwurzel der Lichtintensität proportional sein, andere[2]) benutzen Exponenten zwischen 0,3 und 1,0, die von der Wellenlänge abhängen sollen, usw. Die Fig. 12 gibt ein von Ries an Se gemessenes Beispiel[3]). Zum Vergleich setzen wir daneben in Fig. 13 eigene Messungen mit Sekundärströmen an phosphoreszierendem Zinksulfid und an gepulverten Zinnoberkristallen. In beiden Fällen befand sich das Pulver in einem Kammkondensator, die Ströme wurden mit einem Zeigeramperemeter gemessen.

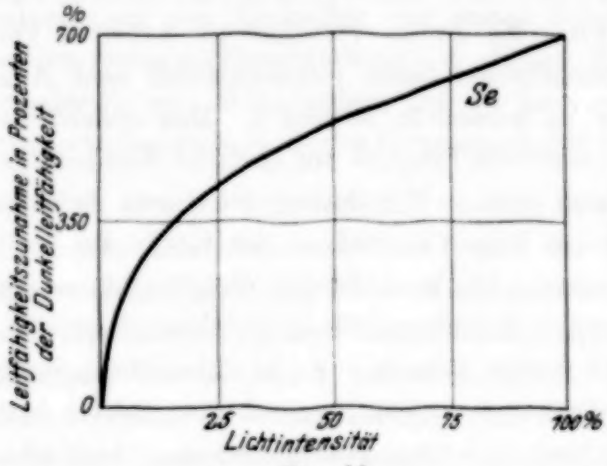


Fig. 12.

2. Beim Selen zeigt der Lichtstrom das bekannte träge An- und Abklingen, das weitgehend von der Herstellungsweise des Präparates, von Lichtintensität und Wellenlänge abhängt. Die Fig. 14a zeigt eine an Se ausgeführte Messung[4]). Zum Vergleich setzen wir darunter in Fig. 14b Messungen mit Sekundärströmen an phosphoreszierendem Zinksulfid (Cu γ) und verweisen weiter auf eine früher veröffentlichte Messung an Greenockit [Cd γ][5]).

---

[1]) Zum Beispiel Earl of Rosse, Phil. Mag. **47**, 161, 1874; W. v. Siemens, Ann. Phys. und Chem. **156**, 334, 1875; D. S. Elliott, Phys. Rev. **5**, 53, 1915; P. J. Nicholson, l. c.

[2]) Zum Beispiel A. H. Pfund, Phys. ZS. **13**, 507, 1912.

[3]) J. C. Ries, l. c. Fig. 68.

[4]) J. C. Ries, l. c. Fig. 122.

[5]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **2**, 361, 1920, Fig. 8.

3. Beim Se wird die Anklingungsgeschwindigkeit durch insensive Vorbestrahlung stark vergrößert[1]). Das gleiche haben wir früher für die Sekundärströme in CdS und ZnS gezeigt[2]).

4. Beim Se hängt die beobachtete spektrale Verteilung in sehr unübersichtlicher Weise von den Versuchsbedingungen ab[3]). Je nach Herstellungsweise, Lichtintensität, Belichtungsdauer, benutzter Spannung usw. zeigen die Kurven große Verschiedenheiten. Meist findet sich zwischen 0,6 und 0,8 mμ ein ausgesprochenes Maximum. Durch Änderung der Versuchsbedingungen kann es sich verschieben oder bis zum Verschwinden verflachen, in anderen Fällen spalten. Daneben können Maxima im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums auftreten. Das gleiche haben wir bei Sekundärströmen in verschiedenen lichtelektrischen Leitern beobachtet. Wir verweisen auf unsere alten Messungen an Zinksulfidphosphoren[4]) und eine eingehende Darlegung dieser Verhältnisse am Zinnober[5]). Hier möchten wir nur ergänzend belegen, daß, wie bei den Beobachtungen an Se, verschieden lange Belichtungsdauern bei Sekundärströmen zu ganz verschiedenen spektralen Verteilungen führen. Fig. 15 zeigt, daß bei schwach

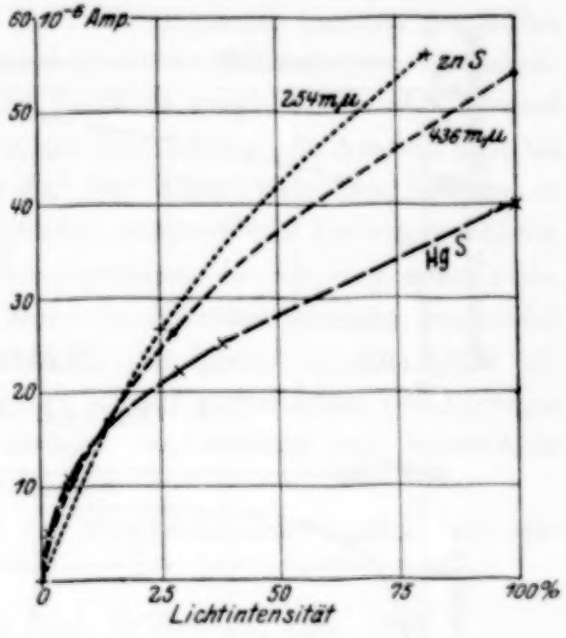


Fig. 13.

..... } Zinksulfid-Phosphor (ZnSCuγ). Die
– – – – } Wellenlänge 436 mμ wird schwach, 254 mμ stark absorbiert. Die mit 254 mμ gemessene Kurve ist mit der gleichen Lichtintensität aufgenommen, hier jedoch in zehnfachem Ordinatenmaßstab eingezeichnet.

– – – Zinnoberpulver in weißem Lichte.

[1]) B. Glatzel, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 778, 1911, Fig. 2; P. J. Nicholson, l. c.

[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **2**, 181, Fig. 2; 361, Fig. 9, 1920.

[3]) Zum Beispiel A. H. Pfund, l. c.; F. C. Brown und L. P. Sieg, Phys. Rev. **2**, 487, 1913; **4**, 507, 1914; **5**, 65, 1915; E. O. Dietrich, Phys. Rev. **4**, 467, 1914; W. E. Tisdale, Phys. Rev. **12**, 325, 1918; V. P. Barton, Phys. Rev. **23**, 337, 1924, Fig. 3; W. de Regno Nuovo Cim. (6) **8**, Oktoberheft 1914.

[4]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **2**, 181, 1920, Fig. 4; **5**, 176, 1921, Fig. 4.

[5]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **18**, 199, 1923, Fig. 2 u. 3.

absorbierten Wellen die Anklingung für kleine Lichtintensitäten, ganz wie beim Se, sehr langsam erfolgt, bei hohen Lichtintensitäten schnell. Diese Abhängigkeit ist bei stark absorbierten Wellen viel geringer. Das

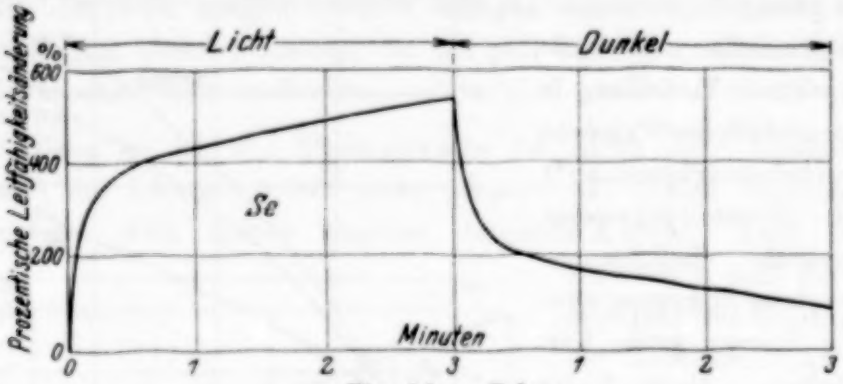


Fig. 14a. Selen.

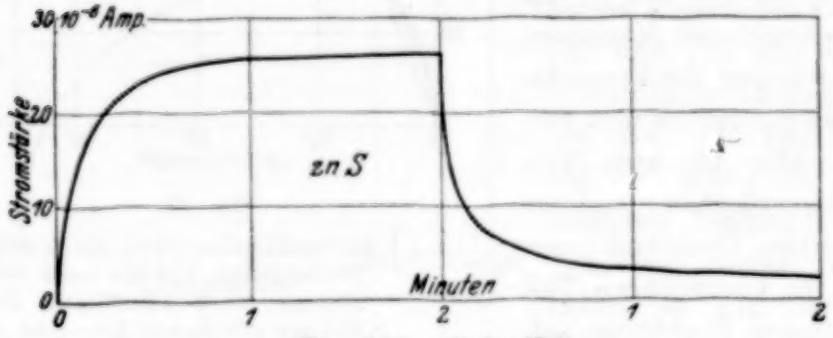


Fig. 14b. Zinksulfid.

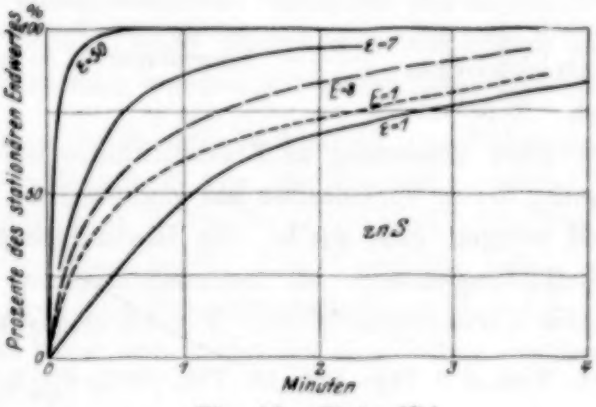


Fig. 15. Zinksulfid.

—— λ = 436 mμ. ε = 1 entspricht $2 \cdot 10^{-7}$ cal/sec cm^2
– – – λ = 254 mμ. E = 1 entspricht $10 \cdot 10^{-7}$ cal/sec cm^2

heißt, die Wirksamkeit der einzelnen Wellenlängen wird ganz verschieden gefunden, je nach der benutzten Lichtintensität und -dauer.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen. In ähnlicher Weise glauben wir viele weitere Angaben der Selenliteratur wenigstens qualitativ

zu übersehen. Eine quantitative Behandlung erscheint einstweilen verfrüht. Wir halten auch die weitere Anhäufung von Beobachtungen über Sekundärströme in Selen und anderen lichtelektrischen Leitern für nicht sehr fruchtbar. Zunächst müssen die Vorbedingungen dadurch geschaffen werden, daß unsere Kenntnis lichtelektrischer Primärströme in einheitlichen Kristallen auch auf stationäre Zustände ausgedehnt wird. Worauf wir im Augenblick Wert legen, ist die Feststellung: Es handelt sich bei allen Messungen an metallischem Se, vor allem aber den technischen Zellen, keineswegs um lichtelektrische, sondern um Leitungsprobleme, und zwar genauer gesagt um Leitungsprobleme in inhomogenen Medien, bei denen Grenzflächeneffekte, im Sinne einer Kohärerwirkung, wesentlich beteiligt sind. Man beobachtet nicht die Bewegung vom Licht abgespaltener Elektronen — den vielen darauf gegründeten Überlegungen und Rechnungen fehlt jede Unterlage —, sondern nur verwickelte Folgeerscheinungen dieses Primärstromes.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft danken wir sehr für die Förderung dieser Arbeit.

Göttingen, Erstes Physik. Inst. d. Univers., Okt. 1925.

Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis des Wirkungsquerschnitts angeregter Atome.

Von **Wilhelm Schütz** in Tübingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1925.)

Es wird der experimentelle Nachweis erbracht, daß in der Resonanzstrahlung des Hg-Dampfes im Magnetfeld trotz einer Stoßzeit, die größer als die Lebensdauer der Hg-Atome im $2\,p_3$-Zustand ist, bei Anregung der mittleren π-Komponente die äußeren σ-Komponenten enthalten sind. Das Intensitätsverhältnis der π-Komponente zu der Summe der σ-Komponenten ist abhängig von der Dampfdichte des Hg-Dampfes, dagegen unabhängig von der Größe der Zeemanaufspaltung. Um die Erscheinung auf ein Zusammenwirken mit benachbarten unangeregten Atomen zurückführen zu können, ist die Einführung eines Faktors erforderlich, der die gaskinetische Stoßzahl vergrößert (Größenordnung 50—100). Dieser Faktor wird als Empfindlichkeitsfaktor definiert und seine Bedeutung für eine Reihe bekannter Erfahrungstatsachen diskutiert.

Einführung.

Seitdem die Theorie von Klein und Rosseland[1]) das Interesse auf Stöße zweiter Art gerichtet hat, hat sich diese Theorie in Arbeiten von J. Franck und seinen Schülern als außerordentlich fruchtbar erwiesen zum Verständnis älterer Experimentalergebnisse, sowie anregend zur Prüfung einer Reihe sehr interessanter Folgerungen[2]). In diesen Arbeiten wird lediglich die Wirkung der Stöße zweiter Art von angeregten Atomen auf fremde Gasatome untersucht, ohne daß es bisher möglich war, die einzelnen Phasen des Vorgangs: neben dem Verlust an Aktivität des einen Stoßpartners (gemessen etwa an der Abnahme der Resonanzhelligkeit) die Wirkung auf den passiven Stoßpartner quantitativ zu verfolgen. Bei der Einwirkung fremder Gasatome ist die Art der Einwirkung kaum sichergestellt, neben Umwandlung von Quantenenergie in Translationsenergie dürfte zumindest bei den „stark auslöschenden" Gasen eine chemische oder physikalisch-chemische Wirkung[3]) nicht auszuschalten sein. Im Falle der „sensibilisierten Fluoreszenz" macht die Verteilung der Energie auf mehrere Spektrallinien der Messung große Schwierigkeiten, und eine etwaige Berechnung aus der Ausbeute bei der Dissoziation von H_2-Molekülen würde unkontrollierbare Faktoren enthalten.

---

[1]) Klein und Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921.

[2]) Alles Nähere bei J. Franck, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften.

[3]) Die z. B. bei dem Zusatz von O_2-freiem H_2 zu Na beobachtet wurde (Versuche noch nicht veröffentlicht).

Günstiger in dieser Hinsicht liegen die Verhältnisse, wenn man die Wirkung der Stöße zweiter Art auf Atome der gleichen Sorte untersucht und die Emission der durch Stoß angeregten Atome im Vergleich mit der ursprünglichen Intensität mißt. Hierzu bedarf es einer Methode, welche eine Unterscheidung, gewissermaßen eine Markierung des primär angeregten und der sekundär — durch Stoß zweiter Art — angeregten strahlenden Atome gleicher Sorte gestattet. Über eine solche Methode soll im folgenden berichtet werden.

Das Experiment.

Bestrahlt man Hg-Dampf, der sich im Magnetfeld befindet, mit Licht, das parallel zur Feldrichtung schwingt ($\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$) oder besser dessen spektrale Breite gleich oder kleiner ist als der Breite der Absorptionslinie des Hg-Dampfes bei der Versuchstemperatur entspricht, und sind außerdem beide Breiten klein gegen die Zeemanaufspaltung, so wird nur die mittlere Zeemankomponente (π) angeregt. Dementspechend sollte man erwarten, daß diese π-Komponente allein in der Resonanzemission auftritt. Im Gegensatz hierzu liefert das Experiment außer der π-Komponente die äußeren σ-Komponenten mit einer Intensität, die vom Dampfdruck des Hg-Dampfes abhängt, dagegen merklich unabhängig ist von der Stärke des Magnetfeldes, d. h. von der Größe der Aufspaltung in einem Bereich von etwa 2000 bis 20000 Gauß. Man beobachtet eine Depolarisation, welche in einer Aufteilung der primären Energie auf die drei Zeemankomponenten besteht!

Nehmen wir das Ergebnis der Beobachtungen voraus, so zeigt sich bei einem Hg-Dampfdruck von $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg (18° C) ein Intensitätsverhältnis $\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} = \frac{1}{20}$, bei $2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg (0° C) $\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} \sim \frac{1}{100}$. Führt man diese Depolarisation auf Störungen durch Zusammenstöße während der Lebensdauer angeregter Hg-Atome (Hg $2p_3$) zurück, so steht dieser Befund im Gegensatz zu der Erwartung, die sich auf das Verhältnis von Stoßzeit und Lebensdauer stützt. Wir gehen auf eine Rechnung von Stern und Volmer[1]) zurück, die zur Bestimmung der Lebensdauer von angeregten Jodmolekülen aus der Abklingungszeit der Fluoreszenz diente. Betrachtet man N Atome, so sei Nk_a die Zahl der pro Sekunde in den angeregten Zustand durch Einstrahlung gelangenden Atome. Befinden sich alsdann im stationären Zustand n_0 Atome im angeregten Zustand, so verlieren pro Sekunde durch Ausstrahlung $n_0 \cdot k_s$ Atome ihre Energie.

[1]) Stern und Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

Nehmen wir nun einen zweiten Fall, wo außerdem Zusammenstöße stattfinden, dann möge die Zahl der Atome im angeregten Zustand n sein, alsdann zerfallen $n_0 k_s + n k_z'$ Atome. Nach Stern und Volmer gilt alsdann, wenn $N k_a$ unabhängig vom Dampfdruck ist,

$$N k_a = n_0 . k_s = n (k_s + k_z).$$

Die Faktoren k_s und k_z sind durch Lebensdauer τ und Stoßzeit T gegeben, und zwar ist $k_s = \frac{1}{\tau}$ und $k_z = \frac{1}{T}$.

Machen wir die Annahme, daß jeder Zusammenstoß, dessen Energie größer ist, als der Termdifferenz der π- und σ-Komponenten entspricht, dazu führt, ein unangeregtes Atom in ein angeregtes im Zustand $2 p_2 \pm \frac{1}{2} m$ zu verwandeln, so werden wir $n k_z$ mit der Zahl der Atome identifizieren, die in die Zustände $2 p_2 + \frac{1}{2} m$ und $2 p_2 - \frac{1}{2} m$ durch Stoß geraten und als σ-Komponenten ausstrahlen. Die Gesamtzahl der emittierenden Atome (sowohl π- als auch σ) beträgt $n (k_s + k_z)$. Damit ergibt sich das beobachtbare Intensitätsverhältnis:

$$\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} = \frac{k_z}{k_z + k_s} = \frac{\tau}{T\left(1 + \frac{\tau}{T}\right)}. \tag{1}$$

Diese Formel gilt, solange $\frac{\tau}{T} \leqq 1$; für größere Werte dieses Verhältnisses wird die Formel falsch, da man sich alsdann Gleichgewichtszuständen zwischen den Atomen nähert.

Auf Grund der Untersuchung des Abklingens der Hg-Kanalstrahlenintensität[1]) sowie des Zeemaneffekts in schwächsten Magnetfeldern[2]), scheint die Annahme gerechtfertigt, daß die Lebensdauer des Hg-Atoms im $2 p_2$-Zustand $\tau = 1 . 10^{-7}$ sec beträgt und wir werden mit diesem Werte rechnen. Die Stoßzeit T berechnen wir in bekannter Weise aus der Zahl der Zusammenstöße Z eines Moleküls pro Sekunde, die mit einer Energie $> e$ erfolgen.

$$Z = 4\sqrt{\pi} . n . \sigma^2 . \sqrt{\frac{N . kT}{M}} \cdot \left(\frac{e}{kT} + 1\right) \cdot e^{-\frac{e}{kT}}. \tag{2}$$

---

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **73**, 483, 1924. $\tau = 1{,}02 . 10^{-7}$ sec.

[2]) Breit, Phil. Mag. **47**, 832, 1924; Eldridge, Phys. Rev. **23**, 772, 1924; Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924. W. Gerlach und W. Schütz, Phys. ZS. **26**, 39, 1925. $\tau \sim 10^{-7}$ sec.

Für die hier in Betracht kommenden Termdifferenzen ($h\Delta\nu$), die mit e zu identifizieren sind, ist der Faktor $\left(\frac{e}{kT}+1\right)e^{-\frac{e}{kT}}$ gleich 1 zu setzen[1]), so daß die einfache Form gilt:

$$Z = 4\sqrt{\pi}\, n \cdot \sigma^2 \cdot \sqrt{\frac{N.kT}{M}} = 4{,}44 \cdot 10^{22} \cdot \sigma^2 \cdot p \sqrt{\frac{1}{T}} \cdot \qquad (3)$$

n = Zahl der als Stoßpartner verfügbaren Atome pro cm³, $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$, $k = 1{,}37 \cdot 10^{16}$, $M = 200$, p = Druck des Gases in mm Hg, σ ist gleich der Summe der Radien des stoßenden (σ'') und des gestoßenen (σ') Atoms. Hg $1S$: $\sigma' = 1{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm, Hg $2p_2$: $\sigma'' = 5{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm.

Der Wert für σ'' ist einigermaßen unsicher, er wurde aus einer Arbeit von Stuart[2]) übernommen und dürfte wohl der Größenordnung nach richtig sein.

Aus diesen Werten berechnet sich die Stoßzeit $T = \frac{1}{Z}$ zu

$T = 3{,}1 \cdot 10^{-4}$ sec bei 0° C $\qquad$ $T = 6{,}6 \cdot 10^{-5}$ sec bei 18° C

und das Verhältnis von Lebensdauer zur Stoßzeit:

$$\frac{\tau}{T} = \frac{1}{3100}\,(0^0) \qquad \frac{\tau}{T} = \frac{1}{660}\,(18^0\,\mathrm{C}).$$

Diese Verhältnisse bestimmen das zu erwartende Intensitätsverhältnis nach der Formel (1).

$$\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} = \frac{1}{3100}\,(0^0) \qquad \frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} = \frac{1}{660}\,(18^0).$$

Demgegenüber stehen die beobachteten Intensitätsverhältnisse

$$\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} \sim \frac{1}{100}\,(0^0) \qquad \frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} = \frac{1}{20}\,(18^0).$$

Will man die Rechnung in Einklang bringen mit dem Experiment, so ist man zu der Annahme gezwungen, daß die Stoßzeit T wesentlich kleiner ist, als gaskinetisch zu erwarten war. Die gaskinetische Stoßzahl ist zu multiplizieren mit einem Faktor ε, der die Empfindlichkeit des stoßbaren Atoms gegenüber der im Elementarprozeß zur Verfügung stehenden Energie zum Ausdruck bringt. Die Vorstellung von der Empfindlichkeit des stoßbaren Hg-Atoms wird nahegelegt, wenn man, wie unten (S. 273) näher ausgeführt, berücksichtigt, daß artfremden Atomen gegenüber der Faktor ε dem Werte 1 gleich oder fast gleich sein muß. Die

[1]) Vgl. unten S. 267.
[2]) Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.

Größe des Faktors berechnen wir aus berechnetem Intensitätsverhältnis und dem bei 18° beobachteten zu $\frac{660}{20} = 33$. Demnach wäre bei 0° ein Intensitätsverhältnis $\frac{1}{94}$ zu erwarten in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment, welches für $\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma} \sim \frac{1}{100}$ ergibt.

Der in dieser Weise bestimmte Faktor bezieht sich auf solche Stöße, die das gestoßene Atom in die Zustände $2p_2 \pm \frac{1}{2}m$ bringen. Die Wahrscheinlichkeit, daß das beim Zusammenstoß die Energie aufnehmende Atom in den gleichen Zustand $2p_2$ gebracht wird, ist mindestens ebenso groß, wie jeder der Übergänge nach den Termen $2p_2 \pm \frac{1}{2}m$. Da dieser Übergang im Experiment nicht mitgemessen wird, muß der berechnete Faktor mit 2[1]) multipliziert werden, um eine untere Grenze für den Faktor ε zu erhalten; dieser erhält somit den Wert 66 für Stöße zweiter Art von Hg-Atomen mit Atomen gleicher Sorte.

Versuchsanordnung.

Um reine Resonanzstrahlung von bekannter Linienbreite zu haben, mußte mit sekundärer Resonanz gearbeitet werden. Dies bereitet keine Schwierigkeit mehr, seit es geglückt ist, Resonanzstrahlung solcher Intensität zu erhalten, daß alle Justierungen optisch mit Fluoreszenzschirm ausgeführt werden können.

(Fig. 1). RP ist die primäre Resonanzlampe. Die 2537 Strahlung wird mit der Quarzlinse L im sekundären Resonanzgefäß RS abgebildet. RS (Fig. 2) war ein kleines Hohlgefäß aus Vierkantmessing von $10 \times 10\,\text{mm}^2$ mit einem Ansatz, an welchen die Pumpleitung mit Hahn und das Hg-Gefäß angekittet waren. Letzterer Ansatz war so geführt, daß er zur Variation des Hg-Dampfdrucks gekühlt werden konnte. Die primäre Resonanzstrahlung (PR) trat in ein aufgekittetes Fenster aus geschmolzenem Quarz ein, die sekundäre Resonanzstrahlung (SR) aus einem gleichen Fenster aus. Die Fenster waren so gekittet, daß keine absorbierende Hg-Schicht zwischen PS und RS lag. Das Gefäß RS befand sich zwischen den Polen eines starken Elektromagnets M im homogenen Teile des Feldes und lag frei auf einer Messingleiste von

[1]) Es ließe sich auch vielleicht der Faktor $\frac{3}{2}$ rechtfertigen, wenn man in diesem Falle des Nichtgleichgewichts gleiche Wahrscheinlichkeit für Übergänge durch Stoß nach $2p_2$ und $2p_2 + \frac{1}{2}m$ und $2p_2 - \frac{1}{2}$ annimmt, obwohl im Gleichgewicht der Zustand $2p_2$ doppelt so wahrscheinlich ist, als jeder der Zustände $2p_2 \pm \frac{1}{2}m$.

11 mm Breite, welche den Druck der Polschuhe bei Erregung des Feldes von RS abhielt.

Die sekundäre Resonanz wird senkrecht zum Felde und senkrecht zur Richtung der primären Strahlung photographiert, und zwar mittels einer kleinen improvisierten Quarzkamera Q mit dem Öffnungsverhältnis

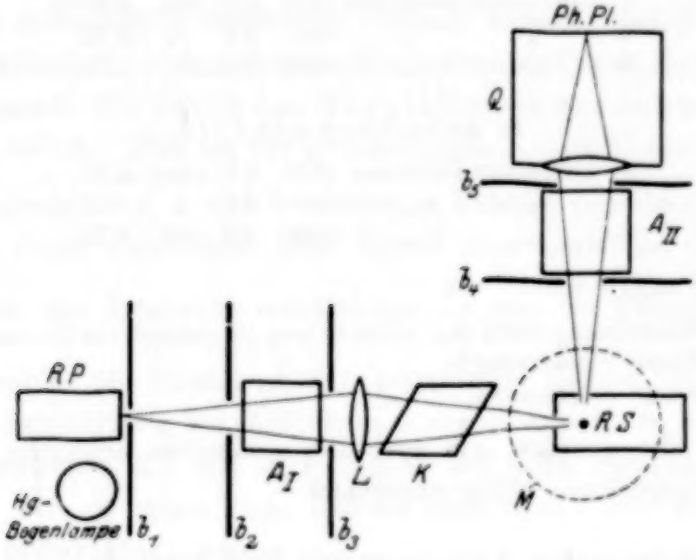


Fig. 1.

1 : 4). Der Strahlengang war durch rußgeschwärzte Blenden (b_i) definiert, welche das Streulicht anderer Wellenlänge von RS und Q fernhielten. In den primären und sekundären Strahlengang konnten durch Drehmuffen im feldfreien Raume eingesetzt werden je ein Absorptionsgefäß A I und A II von 100 mm Länge und 32 mm innerem Durchmesser mit aufgekitteten Platten aus geschmolzenem Quarz. Diese Absorptionsgefäße waren aus Messing bzw. Glas und wurden nach sehr gutem Evakuieren mit einem Tropfen Hg als Inhalt abgeschmolzen; der Hg-Dampfdruck entsprach bei allen Versuchen dem Sättigungsdruck von 18° C. Für die Versuche mit polarisiertem Licht konnte ein großer Kalkspat K eingesetzt werden. Die Versuchstemperatur war, wenn nicht besonders vermerkt, Zimmertemperatur von 18 bis 19° C.

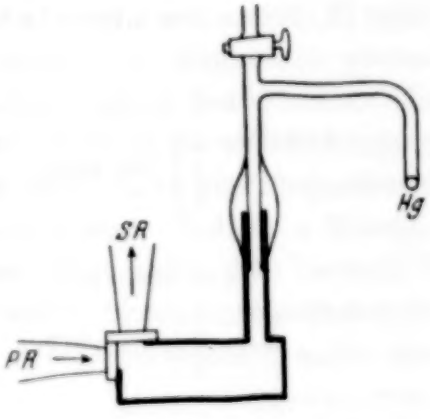


Fig. 2.

Versuche.

I. Versuche mit unpolarisiertem Licht (ohne K in Fig. 1).

Es wurden hintereinander — die Reihenfolge ist an sich gleichgültig — sechs Aufnahmen gemacht:

A. Aufnahmen ohne Feld:

1. Sekundäre Resonanz ohne A I, ohne A II[1]).
2. „ „ mit A I, „ A II.
3. „ „ ohne A I, mit A II.

B. Aufnahmen mit Feld.

4. Sekundäre Resonanz ohne A I, ohne A II.
5. „ „ mit A I, „ A II.
6. „ „ ohne A I, mit A II.

Hierbei ergab sich:

Aufnahme 1. Schwärzung durch den vollen Betrag der sekundären Resonanz ohne Feld.
„ 2. Keine Schwärzung[2]).
„ 3. Keine Schwärzung,

d. h. sowohl die primäre, als auch die sekundäre Resonanz wurden in den Absorptionsröhren völlig absorbiert.

Die entsprechenden Aufnahmen mit Feld ergaben:

Aufnahme 4. Starke Schwärzung wie Aufnahme 1, jedoch entsprechend der Zeemanaufspaltung und Polarisation mit verminderter Intensität.
„ 5. Keine Schwärzung.
„ 6. Merkliche Schwärzung.

II. Versuche mit polarisiertem Licht (mit Kalkspat K in Fig. 1).

$\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$.

Ohne Feld:

Aufnahme 1, „ 2, „ 3 } wie oben.

Mit Feld:

Aufnahme 4, „ 5, „ 6 } Keine Schwärzung.

$\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$.

Ohne Feld:

Aufnahme 1, „ 2, „ 3 } wie oben.

Mit Feld:

Aufnahme 4, „ 5, „ 6 } wie oben (J) 0 (J')

[1]) Die durch Reflexion an den Quarzplatten auftretenden Verluste bei Versuchen mit den Absorptionsgefäßen, wurden durch Einschalten von gleich weiten Papphülsen, die mit Quarzplatten verschlossen waren, bei Versuchen ohne A I oder A II ausgeglichen.

[2]) Durch Ausdehnung der Belichtungszeit bei diesen Versuchen zeigte sich, daß falsches Licht zu allerhöchstens 1 Proz. vorhanden war. (Dasselbe gilt für Aufnahme 5.)

und zwar für eine Dampfdichte in RS von

$$1 \cdot 10^{-3}\,\text{mm Hg}\ (18^0)\ \frac{J'}{J} = \frac{1}{20},$$

$$2 \cdot 10^{-4}\,\text{mm Hg}\ \ (0^0)\ \frac{J'}{J} \sim \frac{1}{100}.$$

Der in Aufnahme 5 enthaltene Versuch beweist, daß die Schwärzung in Aufnahme 6 durch eine Emission anderer Frequenz zustande kommt, die durch das Magnetfeld in der Sekundärlampe veranlaßt wird. Dies ist der grundlegende Kontrollversuch.

Die Aufnahmen 4, 5 und 6 wurden in Feldern von etwa 2000, 9000 und 18000 Gauß ausgeführt, ohne irgend eine merkliche systematische Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $\frac{J'}{J}$ von der Feldstärke.

Nun wurde die Strahlung der sekundären Lampe im Magnetfeld, welche die Schwärzung der Aufnahme 6 ergab, mit Hilfe eines zweiten Kalkspats zwischen RS und $A\,\text{II}$ (Fig. 1) auf ihren Polarisationszustand untersucht, und es zeigte sich, daß sie senkrecht zur Kraftlinienrichtung polarisiert war.

Hieraus folgt, daß mit der Frequenzänderung im Magnetfeld eine Änderung der Polarisationsrichtung verbunden ist.

Die Intensität J', die die Schwärzung der Aufnahme 6 bewirkt hat, stammt also von σ Komponenten der Zeemanaufspaltung: $J\sigma$, die entsprechende der Aufnahmen 4: J ist somit $J\pi + J\sigma$, denn ohne $A\,\text{II}$ wird die gesamte Resonanzemission des Hg-Dampfes im Magnetfeld photographiert, während mit $A\,\text{II}$ nur die Emission der σ Komponenten die Platte erreicht. Der Versuch mit Kalkspat im sekundären Strahlengang beweist, daß die Schwärzung in Aufnahme 6 nicht durch eine magnetische Verschiebung der Mittelkomponente zustande kommt. Daß die σ Komponenten nicht primär mit angeregt wurden, zeigt außer dem Versuch 5 noch der Versuch mit Kalkspat im primären Strahlengang (letzterer Versuch allerdings wegen des Einflusses der Depolarisation nicht eindeutig).

Aus allem ergibt sich die oben gegebene Deutung des Versuchsergebnisses. Schließlich zeigt folgender Überschlag, daß auch die merkliche Unabhängigkeit des Effekts von der Feldstärke in Übereinstimmung mit der Erwartung ist. Obwohl die Aufspaltung in jedem Falle wesentlich größer ist als die Dopplerbreite, ist die Energiedifferenz der Zeemanterme

im Vergleich mit der mittleren kinetischen Energie der Temperaturbewegung der Atome so klein, daß die Stoßzahl in jedem Falle gleich ist.

Dopplerbreite bei 300° abs. . . .	$\delta =$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$ Å.-E. bzw. $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ Å.-E. nach Malinowski
Aufspaltung bei 1000 Gauß . . .	$\alpha =$	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$ Å.-E.
Kinetische Energie bei 300° abs.		$3{,}7 \cdot 10^{10}$ erg.
$h\Delta\nu$ Termdifferenz bei 1000 Gauß		$0{,}8 \cdot 10^{7}$ erg. $\Big\} \frac{h\Delta\nu}{kT} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$

Das beobachtete Intensitätsverhältnis $\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma}$ wird berechnet aus den Zeiten, die notwendig waren, gleiche Schwärzungen in Aufnahme 4 und 6 bei gleichzeitiger Entwicklung und gleichem Plattenmaterial hervorzurufen. Aus dieser Art der Bestimmung ergibt sich, daß der Wert von $\frac{J\sigma}{J\pi + J\sigma}$ mit gleicher Genauigkeit angebbar ist, mit der das Bunsensche Schwärzungsgesetz das Schwarzschildsche annähert und mit der die Schwärzungen als gleich erkannt werden konnten, das sind etwa $\pm$ 10 Proz. unter den Versuchsumständen. Der oben definierte Empfindlichkeitsfaktor ist berechnet unter Zugrundelegung der gaskinetischen Stoßzahl und wird wesentlich mitbestimmt durch die Wahl des Radius für Hg-Atome im $2\,p_2$-Zustand; außerdem steckt die Unsicherheit des Wertes für die Lebensdauer darin. Der Wert dieses Faktors ist also wesentlich unsicherer und läßt sich daher nur der Größenordnung nach festlegen.

Es sei bemerkt, daß mehrmals die ganze Anordnung umgebaut wurde (Strahlengang, Linsen usw.) und daß etwa 100 photographische Aufnahmen gemacht wurden, den Effekt sicherzustellen und das Intensitätsverhältnis abzuleiten. Die Aufnahmen werden auf Hauff Extra-Rapidplatten gemacht mit Belichtungszeiten zwischen 1′ und 30′. Die Entwicklung erfolgte mit Glycinentwickler in 5′.

Folgerungen.

Aus den beschriebenen Versuchen wurde der oben näher ausgeführte Schluß auf die Empfindlichkeit normaler Hg-Atome gegen „Stöße“ angeregter Hg-Atome gezogen. Es fragt sich nunmehr, welche Folgerungen aus diesem Ergebnis zu ziehen sind, wobei es ohne weiteres gestattet sein wird, auf andere Dämpfe in Resonanz zu verallgemeinern.

a) Depolarisation der Resonanzstrahlung durch Dampfdruckerhöhung im magnetfeldfreien Raume. Von verschiedener Seite ist bereits auf die Möglichkeit hingewiesen worden, die Depolari-

sation der Resonanzstrahlung durch zugesetzte Gase auf eine Stoßwirkung zurückzuführen. In der Annahme, daß jeder Zusammenstoß während der Lebensdauer zu einer depolarisierten Emission bzw. zu einem quantitativen Austausch der Quantenenergie unter Verlust der Polarisationsrichtung führt, läßt sich aus dem Grade der Depolarisation und der Stoßzeit ein Schluß ziehen auf die Lebensdauer der Atome im angeregten Zustand. Die auf diese Weise berechneten Werte lassen sich nach Einführung von Ausbeutezahlen im Anschluß an Franck einigermaßen mit anderen Bestimmungen dieser Größe in Übereinstimmung bringen (vgl. den nächsten Abschnitt 6). Nun läßt sich aber auch, wie Wood für Hg und Dunoyer für Na gezeigt haben, eine Depolarisation durch Erhöhung der Dampfdichte des resonierenden Dampfes erreichen, und zwar genügen bereits geringe Änderungen (gering im Vergleich mit dem Druck fremder Gase, die die Depolarisation bewirken). Eine Dampfdruckerhöhung von 10^{-4} mm Hg auf 10^{-3} mm bei Hg, bewirkt nach Wood[1]) bereits eine merkliche Depolarisation, während für den gleichen Effekt etwa 1 mm H_2 oder Luft notwendig ist. Bei diesen geringen Dampfdrucken ist natürlich die Stoßzeit so groß im Vergleich mit der mutmaßlichen Lebensdauer, daß dieses Verhalten nicht zu verstehen ist. Wir werden nunmehr, auf das Ergebnis unserer Versuche gestützt, mit einer um den Faktor $\varepsilon = 66$ verkleinerten Stoßzeit rechnen dürfen und kommen in die richtige Größenordnung der Lebensdauer. Umgekehrt läßt sich unter Annahme der Lebensdauer $\tau = 1 \cdot 10^{-7}$ sec und der Stoßzeit T/ε die zu erwartende Polarisation des Resonanzlichts berechnen, und zwar ergibt sich für Hg-Dampf von 0° C ein Polarisationsgrad $\frac{J\pi - J\sigma}{J\pi + J\sigma} = \frac{64}{66} = 97$ Proz. Damit kommt man in die gleiche Größenordnung mit dem im Experiment qualitativ festgestellten Polarisationsgrad von 90 Proz. Für die Differenz ließe sich noch sekundäre Resonanz und ein nicht paralleler Strahlengang verantwortlich machen[2]). Diese Behandlung der Depolarisation in Verbindung mit vorstehend beschriebenen Versuchen, ist übrigens ein experimentelles Analogon zu jüngst veröffentlichten theoretischen Überlegungen von Heisenberg[3]), die Polari-

[1]) Wood, Phil. Mag. **44**, 1107, 1922.

[2]) E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **3**, 4, 1925, haben eine Berechnung des Einflusses eines nicht parallelen Strahlengangs inzwischen veröffentlicht. Diesem Einfluß dürfte wohl wesentlich die Tatsache zuzuschreiben sein, daß Wood selbst bei — 50° C. nur einen Polarisationsgrad von 90 Proz. bei der Hg-Resonanzstrahlung findet. (Anm. b. d. Korr.)

[3]) Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

sation der Resonanzstrahlung außerhalb eines Magnetfeldes zurückführen auf eine solche, die in einem Magnetfeld parallel zum elektrischen Vektor des anregenden Lichtes zu erwarten wäre.

b) Auslöschung und Depolarisation der Resonanzstrahlung durch Fremdgase. Wenn man sich die Vorstellung von der Empfindlichkeit der Atome gegen Störungen zu eigen macht, ist das Resultat von Stuart[1]) über die geringe Ausbeute bei Stößen zweiter Art mit Edelgasatomen durchaus plausibel, da die Edelgase die Quantenenergie nur in Form von kinetischer Energie übernehmen können. Ein angeregtes Hg-Atom vermag sehr oft an ein Edelgasatom zu stoßen, ohne daß ein Stoß zweiter Art eintritt, da die Quantenenergie in kinetische Energie überführt und damit die Resonanz auslöscht. Von der Tatsache, daß sehr oft Stöße stattfinden, setzt uns die Depolarisation bei Edelgaszusatz in Kenntnis. Wood[2]) hat gefunden, daß Edelgase die Polarisation von Hg-Resonanzstrahlung bei 1 mm Druck bereits erheblich schwächen und bei etwa 5 mm schon zum Verschwinden bringen (leider sind diese Angaben nur qualitativ). Nimmt man an, daß jeder wirksame Zusammenstoß zu einer depolarisierten Emission führt, so berechnen sich nach diesen Angaben, wenn man weiterhin annimmt, daß bei Gleichheit von Stoßzeit und Lebensdauer die Depolarisation vollständig geworden ist, während die Intensität halbiert ist, in der von Franck und seinen Schülern eingeführten Weise folgende Ausbeutezahlen:

Polarisation 0 bei	Stoßzeit	Ausbeute	Ausbeute, berechnet aus dem Halbwertsdruck der Auslöschung (Stuart)
6 mm He	3.10^{-9} sec	3 Proz.	0,03 Proz.
5 mm A	13.10^{-9}	13 „	0,2 „
10 mm H_2	1.10^{-9}	1 „	70 „
10 mm Luft	1.10^{-9}	1 „	$\sim$ 70? „

Der Vergleich der berechneten Ausbeutezahlen ist sehr lehrreich. Die Depolarisation ist ein sehr wichtiges Maß für die Zahl der Zusammenstöße, die zwischen angeregten Atomen und Gasatomen wirksam sind und es scheint uns sehr charakteristisch, daß die daraus berechneten Ausbeutezahlen in sehr viel engeren Grenzen schwanken, als die aus der Auslöschung berechneten. Ohne weiteres Versuchsmaterial über das Verhalten der Edelgasatome beim Stoß scheint es dagegen nicht möglich, die aus Auslöschung und Depolarisation gewonnenen Ausbeutezahlen mit-

[1]) Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.
[2]) Wood, Phil. Mag. **44**, 1007, 1922.

einander in Beziehung setzen zu können und die Diskrepanz aufzuklären mit der zu erwartenden 100 proz. Ausbeute bei Depolarisation. Die aus der Auslöschung durch „stark auslöschende Gase" berechneten Ausbeutezahlen könnten unseres Erachtens verfälscht sein durch chemische oder physikalisch-chemische Reaktionen im Dampfraum mit Hg, ohne Stöße zweiter Art, wie sie zur Dissoziation von H_2-Molekülen notwendig sind. Gerade die Bemerkung Stuarts über das verschiedene Verhalten von N_2 Hg (Stuart) und Na (Mankopf) gegenüber, dürfte eine Stütze unserer Vermutung sein.

Die angegebene Untersuchungsmethode scheint die Möglichkeit zu bieten, auch die Wirkung der fremden Gasatome näher zu analysieren, und ich werde mir erlauben, demnächst darüber zu berichten. Die Umständlichkeit und Unsicherheit des photographischen Verfahrens veranlaßten mich, weitere Versuche damit aufzugeben und mit einer anderen Methode zu beginnen, die schneller zuverlässiges Zahlenmaterial liefern wird.

c) Das Verhalten der Na-Resonanzstrahlung bei Einzelerregung durch D_1 oder D_2. Wood[1]) hat ähnliche Versuche wie der Verfasser mit dem natürlichen Dublett der D-Linien des Natriumdampfes angestellt und die bemerkenswerte Tatsache gefunden, daß bei niederen Dampfdrucken des Na nur die angeregte Linie des Dubletts emittiert wird, während durch Zusatz von 0,25 mm H_2 die zweite Linie mit herauskommt. Später fand man[2]), daß derselbe Effekt durch Erhöhung der Dampfdichte des Na allein (nach sorgfältiger Reinigung des Na nach Dunoyer) von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ mm[3]) zu erreichen ist. Hier besteht wiederum die gleiche Schwierigkeit, wenn man die Stoßzeiten mit der mutmaßlichen Lebensdauer vergleicht; durch Einführung eines Empfindlichkeitsfaktors, der etwa 50 betragen dürfte, wird das Verhalten verständlich. Der Faktor für Na liegt in der gleichen Größenordnung wie der für Hg[4]).

d) Das Verhältnis der Satelliten der He-Resonanzlinie. Prof. Gerlach machte mich darauf aufmerksam, daß die folgende von F. Paschen gemachte Beobachtung in gleicher Weise zu deuten ist. Die Resonanzstrahlung des angeregten Heliums enthält den Satelliten der Resonanzlinie 1 μ im normalen Intensitätsverhältnis zur Hauptlinie, ob-

[1]) Wood und Dunoyer, Phil. Mag. **27**, 1018, 1914.
[2]) Wood und Mohler, ebenda **37**, 456, 1919.
[3]) Absoluter Wert unsicher; extrapoliert aus Ladenburg-Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.
[4]) Gerlach und Schütz, Phys. ZS. **26**, 33, 1925.

wohl er bedeutend schwächer absorbiert wird. Trotz der erheblichen Konzentration würde in normaler Weise während der Lebensdauer der durch Strahlung angeregten metastabilen Atome kein Stoß stattfinden, der das Ausgangsniveau des Satelliten schafft. Zur quantitativen Durchrechnung eignet sich das Beispiel jedoch nicht.

e) Die Versuche von Wood und Ellet (Polarisation der Resonanzstrahlung im Magnetfeld). Die außerordentlich interessanten Untersuchungsergebnisse von Wood und Ellet über die Polarisation der Resonanzstrahlung im Magnetfeld, haben bekanntlich in sehr einleuchtender Weise ihre Erklärung in den Zeemaneffekten gefunden. In quantitativer Hinsicht bestehen allerdings noch einige Schönheitsfehler, die nach Woods eigenen Angaben bei Na sicher zum Teil auf Verunreinigung durch H_2 zurückzuführen sind, und er kündigt bessere Werte an. Sowohl bei Hg als auch bei Na werden solche Versuchstemperaturen gewählt, daß die entsprechenden Sättigungsdrucke der Substanzen genügend klein waren, um jede Stoßwirkung auszuschließen, selbst in dem durch Einführung des Faktors ε erweiterten Sinne. Dagegen dürfte sekundäre Resonanz im Strahlenweg eine wesentliche Rolle spielen, nicht nur durch ihren allgemeinen depolarisierenden Einfluß auf die im Raum beobachtete Strahlung isotroper Oszillatoren (Hg-Dampf im Magnetfeld 0), sondern auch durch Anregung primär nicht angeregter Niveaus im schwachen Magnetfeld. Die Dopplerbreite ist bei diesen Versuchen wesentlich größer als die Zeemanaufspaltung, sodaß durch Strahlung mit geänderter Polarisationsrichtung (sekundäre Resonanz) unangeregte Niveaus erreicht werden können. Hierzu bedarf es in diesem Falle keines Stoßes, der kinetische Energie mit Quantenenergie überträgt, wie in der von uns untersuchten Erscheinung, wo die Dopplerbreite wesentlich kleiner als die Aufspaltung war. Hierin liegt ein grundsätzlicher Unterschied und unsere Versuche können nichts über den Anteil der sekundären Resonanz aussagen.

f) Dispersions- und Absorptionserscheinungen zeigen bekanntermaßen ebenfalls eine sehr viel stärkere Beeinflussung durch geringe Dampfdruckerhöhungen als durch Gaszusätze. Wir[1]) beobachteten gelegentlich einer Untersuchung der Drehung der Polarisationsebene in schwächsten Feldern (Voigtsche Drehung) die gleiche Beeinflussung durch Dampfdruckerhöhung von $1 . 10^{-2}$ auf $7 . 10^{-2}$ mm, wie durch

[1]) Gerlach und Schütz, Naturwissensch. **11**, 637, 1923, und Frankf. Diss. Über weitere Versuche in dieser Richtung wird berichtet werden.

Zusatz von 3 mm H_2 zu Na-Dampf von $1 \cdot 10^{-2}$. Der Zusammenhang ist durch die Lorentzsche Theorie der Stoßdämpfung gegeben und die Erscheinung erklärt sich, wenn man den Faktor ε berücksichtigt.

g) Verhältnis von Empfindlichkeitsfaktor und optischer Stoßzahl. Durch die Untersuchungen von Füchtbauer[1]) und seiner Mitarbeiter, die die Druckverbreiterung von Absorptionslinien zum Gegenstand haben, wurde die optische Stoßzahl in die Literatur eingeführt. Füchtbauer arbeitet bei hohen Gasdrucken von mehreren Atmosphären, infolgedessen erleiden die wenigen angeregten Hg-Atome während ihrer Lebensdauer eine außerordentlich große Zahl von Störungen; es sind somit keine normalen Hg-Atome mehr, die sich am Absorptionsvorgang beteiligen, sondern solche, deren Stabilität (Übergangswahrscheinlichkeit) in den starken Molekularfeldern der stoßenden Atome verändert ist. Die Variation der Gasdrucke von 1 auf 50 Atm. spielt alsdann nur noch eine geringe Rolle.

$$\text{Stoßzeit bei } 300^0 \text{ abs.} \begin{cases} 1 \text{ Atm. } N_2 = 4 \cdot 10^{-11} \text{ sec} \\ 50 \text{ Atm. } N_2 = 8 \cdot 10^{-13} \text{ sec} \end{cases}$$

$$\frac{\text{Stoßzeit}}{\text{Lebensdauer}} \begin{cases} \frac{T}{\tau} = 4 \cdot 10^{-4}! & \text{bei 1 Atm.} \\ \frac{T}{\tau} = 8 \cdot 10^{-6}! & \text{bei 50 Atm.} \end{cases}$$

Demgegenüber ist der hier eingeführte Faktor ε für das Verhalten normaler resonanzfähiger Hg-Atome charakteristisch.

Zum Schluß eine Bemerkung über den Empfindlichkeitsfaktor angeregter Hg-Atome artfremden Atomen gegenüber. Da bisher nur die Wirkung von angeregten Hg-Atomen auf Tl-Atome und H_2-Moleküle analysiert wurde, ist das verfügbare Material nur gering. Obwohl die Art, in der die Quantenenergie vom passiven Stoßpartner übernommen wird sehr verschieden ist (Tl = Quantenenergie + Translationsenergie, H_2 = Translationsenergie), kann man dennoch aus den Versuchsangaben entnehmen, daß die Drucke der zugesetzten Gase (Tl und H_2) genügend groß sein mußten, um dem angeregten Hg-Atom während seiner Lebensdauer ($1 \cdot 10^{-7}$ sec) Gelegenheit zu einem gaskinetischen Stoß zu geben. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß der Empfindlichkeitsfaktor für diese Prozesse dem Werte 1 sehr nahe oder gleich ist. Unterschreitet er den Wert 1, so wird man nach Franck zum Begriff der Ausbeute geführt. Spricht man allgemeiner von einer Empfindlichkeitsfunktion, so hat diese

[1]) Füchtbauer, Phys. ZS. **14**, 1664, 1913.

den Charakter einer scharfen Resonanzkurve mit dem Maximum im Falle des quantitativen Austausches der Quantenenergie von Atom zu Atom bzw. Molekül.

Herrn Prof. Gerlach bin ich zum aufrichtigsten Danke verpflichtet sowohl für das jederzeit der Arbeit entgegengebrachte Interesse, als auch für die Bereitstellung der Hilfsmittel seines Instituts. Ein Teil der Apparate und des Materials wurde aus Mitteln der Helmholtzgesellschaft und der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft beschafft, die damit die Arbeit wesentlich gefördert haben. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Tübingen, 1. September 1925.

Nachschrift bei der Korrektur. Während der Drucklegung dieser Arbeit sind zwei Veröffentlichungen [1]) bekannt geworden, die vom theoretischen Standpunkt aus die Möglichkeit einer auswählenden Wirkung angeregter Atome anderen Atomen gegenüber erkennen lassen. Nach der Arbeit von L. Mensing äußert sich diese auswählende Wirkung in einer Erhöhung der Wechselwirkungsenergie infolge Kommensurabilität der beim atomaren Prozeß beteiligten Quantenbahnen, nach Holtsmark im Auftreten von Kopplungsschwingungen bei einer klassisch betrachteten Anzahl von Atomen gleicher Elektronenschwingungen. Beide Theorien sind diskutiert für das Problem der abnormen Linienbreite bei Druckerhöhung des absorbierenden Dampfes, die weder von der Lorentzschen Theorie der Stoßdämpfung noch durch Berücksichtigung der molekularen Felder (Starkeffekt) wiedergegeben wird. Es wird Aufgabe des Experiments sein, zwischen beiden Theorien zu entscheiden. Um den Zusammenhang mit unseren Versuchen herzustellen, kann man den Sachverhalt von dem Gesichtspunkt aus betrachten, daß die bei artgleichen Atomen erhöhte Wechselwirkung bereits in größerer Entfernung vom Atommittelpunkt zur Geltung kommt als dem gaskinetischen Atomradius entspricht; d. h. aber: vergrößerter Wirkungsquerschnitt, Empfindlichkeitsfaktor. (Analogon: zwei abgestimmte Stimmgabeln kommen in großer Entfernung zur Resonanz, während eine merkliche Verstimmung fast ein mechanisches Berühren der Gabeln erfordert, um ein Mitschwingen zu ermöglichen.) Bei unseren Versuchen bedarf es allerdings außer dem Austausch von Quantenenergie der Übernahme kinetischer Energie der

[1]) L. Mensing, ZS. f. Phys. **34**, 611, 1925; Holtsmark, ebenda **34**, 722, 1925.

reagierenden Atome zur Begleichung der positiven bzw. negativen magnetischen Zusatzenergie. Es erscheint jedoch mit Rücksicht auf den im allgemeinen beobachteten hohen Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung fraglich, ob der Empfindlichkeitsfaktor für artgleiche Atome außerhalb eines Magnetfeldes wesentlich größer ist, als der von uns unter den oben näher beschriebenen Versuchsbedingungen ermittelte. Demgegenüber dürften die Theorien unmittelbar anwendbar sein auf die von uns früher beobachtete anomal starke Beeinflussung der Drehung der Polarisationsebene in unmittelbarer Nähe von Absorptionslinien durch Dampfdruckerhöhung (vgl. S. 272 f). Wir hoffen, demnächst darüber ausführliches Zahlenmaterial veröffentlichen zu können.

Über die Abhängigkeit des beobachteten Polarisationsgrades der primären Röntgenstrahlen von der Substanz des Analysators.

Von W. Kartschagin und E. Tschetwerikowa in Moskau.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1925.)

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Abhängigkeit des beobachteten Polarisationsgrades der primären Strahlen von dem Stoffe des Analysators gefunden. Der Zusammenhang zwischen dem Polarisationsgrade und dem Stoffe des Streukörpers ist in Fig. 3 dargestellt. Es wurde die Verteilung der Energie der durch den Streukörper zerstreuten Strahlen in der zu den primären Strahlen senkrechten Ebene festgestellt.

Im Bereiche der Arbeiten[1]) zur Ermittlung des Polarisationsgrades der Röntgenstrahlen wurde die Hauptaufmerksamkeit der Energiequelle dieser Strahlen gewidmet, sowie den Prozessen, welche in ihr stattfinden müssen.

Indessen kann der Forscher in der Polarisationsfrage nicht die Rolle ignorieren, welche hierbei die Substanz des Analysators der Polarisation der primären Strahlen spielt und in welchem Zusammenhang die Substanz des Streuers, der beobachtete Polarisationsgrad und das Spektralgebiet der Energiequelle stehen.

Der im primären Bündel der Röntgenstrahlen beobachtete Polarisationsgrad erweist sich als verschieden und abhängig vom Stoffe des angewandten Analysators. Somit könnte man von seinem depolarisierenden Einfluß sprechen, wenn wir Grund hätten, eine Asymmetrie in der Verteilung der Kräfte, welche auf die Elektronen des Stoffes wirken, zuzulassen.

Der Polarisationsgrad des primären Bündels oder der sekundären Strahlen, so wie er mittels Streukörpern aus irgend einem Stoffe beobachtet worden ist, kann jedenfalls kein Bild der wirklichen Polarisation der Strahlen der Energiequelle geben.

Es müssen die Wellenlänge des Energiemaximums der Energiequelle der polarisierten Strahlen und diejenige Frequenz, welche am Streukörper,

---

[1]) Barcla, Phil. Trans. (A) **204**, 467, 1905. Barcla, Jahrb. d. Radioakt. 1908. Bassler, Ann. d. Phys. **28**, 808, 1909. Vegard, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 380, 1909—1910.

der als Analysator dient, chararakteristische Strahlung hervorruft, gleichzeitig in Betracht gezogen werden.

Auf Grund des Gesagten sind in der vorliegenden Arbeit Beobachtungen angestellt worden über die Abhängigkeit des beobachteten Polarisationsgrades der primären Strahlen von dem Stoffe des Analysators, bei unveränderten Betriebsbedingungen der Energiequelle.

Es wurde ferner die Frage nach der Verteilung der Energie der durch den Streukörper zerstreuten Strahlen in senkrechter Ebene zur Achse des primären Strahlenbündels aufgeklärt.

Methode und Apparate. Das primäre Strahlenbündel wurde mittels Coolidgeröhre[1]) mit Wolframantikathode erzeugt; die Röhre wurde

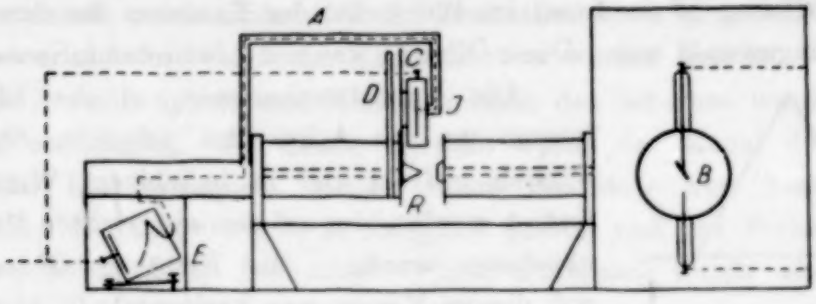


Fig. 1.

von einem großen Induktorium mit Wechselstrom ohne Unterbrecher gespeist.

Die Kathode der Röhre erhielt ihre Heizung von einer Batterie aus drei Akkumulatoren. Milliamperemeter und Kilovoltmeter ergaben die Möglichkeit, die Betriebsbedingungen der Röhre zu kontrollieren und zu regulieren.

Der Bleikasten, in welchem sich die Röhre befand, schloß sich dicht an den Elektromagneten (Fig. 1) an, so daß die Öffnung im Kasten und der Kanal der Spule des Elektromagnets zusammenfielen[2]).

---

[1]) Für welche ich Herrn Prof. M. Schuleikin meinen Dank ausspreche.

[2]) Im Jahre 1903 sprach Blondlot den Gedanken (Journ. d. phys. (4) 2, 169, 1903) der Möglichkeit einer magnetischen Drehung der Polarisationsebene der Röntgenstrahlen aus. Dieser Gedanke ist auch von einem von uns weiter entwickelt worden (W. Kartschagin, Analogie der magnetooptischen Erscheinungen für Röntgenstrahlen. Bericht in der Phys. Ges. Lebedews), in der Absicht, die allgemeinen Gleichungen der Dispersion auf das Gebiet der Röntgenstrahlen zu erweitern. Dieser Gedanke war der Beweggrund zur vorliegenden Arbeit. Ein Elektromagnet ist unumgänglich notwendig bei weiteren Arbeiten, deren vorläufige Resultate sich als positiv erwiesen haben.

Der Elektromagnet für magnetooptische Untersuchungen stammte von der Firma Société Genevoise.

Die primären Strahlen gingen durch den Kanal der ersten Spule und trafen den analysierenden Streukörper R.

Die Streukörper waren in der Form, wie es Fig. 2 zeigt, ausgeführt, aus Paraffin, Aluminium, Schwefel, Eisen, Zinn, Blei. Die unteren Teile Z der Radiatoren wurden in den Kanal der zweiten Spule des Elektromagnets eingeführt, wobei die Achse ihrer Kegel mit den Achsen der Spulen zusammenfiel.

Die Ionisationskammer I bestand aus einer Messingröhre, $d = 7{,}5$ cm, $l = 21$ cm, und war mit einer stabförmigen Elektrode versehen, die in der Kammerachse verlief, aber niedriger lag als diese und auch niedriger als die Öffnung ($d = 1$ cm) im Bleideckel der Kammer, der zum Streukörper hingewandt war. Diese Öffnung war mit Aluminiumfolie verdeckt.

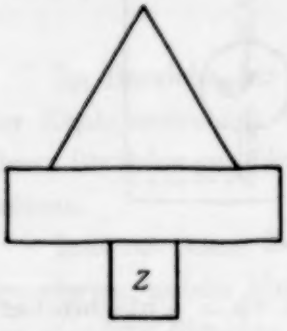


Fig. 2.

Die Ionisationskammer auf der Stütze C konnte um die Achse des primären Strahlenbündels gedreht und in beliebigem Winkel befestigt werden, der auf dem eingeteilten Kreise D abgelesen wurde. Die Richtung $0^0 \rightarrow 180^0$ auf diesem Kreise war horizontal, 0^0 hinter der Ebene Fig. 1, 180^0 vor derselben. Die Richtung 90^0 wies aufwärts in der Zeichenebene.

Die Stabelektrode der Ionisationskammer war mit dem Elektrometer mittels eines dünnen Drahtes verbunden, der auf den Isolatoren innerhalb eines Messingröhrenrahmens A, welcher um eine mit der Kammer gemeinschaftliche Achse drehbar war, ausgespannt war.

In der vorliegenden Arbeit wurde das geneigte Elektrometer E von Wilson benutzt. Es befand sich in einem Bleikasten mit einem Erdungsschalter in dessen Wand.

Das Elektrometer erhielt ein negatives Potential von 160 Clark-Normalelementen. Dieses Potential wurde auch den Wänden der Ionisationskammer mitgeteilt. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 80 Skalenteile eines Mikroskops mit Okularmikrometer bei 64facher Vergrößerung für ein Clarkelement.

Wenn die Ionisationskammer mit CCl_4-Dämpfen gefüllt war, erwies sich diese Empfindlichkeit als genügend bei den Entfernungen, in welchen die Röhre und der Streukörper sich von der Ionisationskammer befanden. Diese Entfernungen waren: BR etwa 54 cm, IR etwa 5 cm.

Die richtige Einstellung der Röhre, derart, daß die Achse des Strahlenbündels mit der Achse der Streukegel zusammenfällt, wurde erreicht durch Verschieben der Röhre, bis der Schatten eines Fadenkreuzes aus Blei, das eigens zu diesem Zwecke in den Kanal der ersten Spule des Elektromagnets eingesetzt war, mit der Spitze des Kegels auf einem Fluoreszenzschirm zusammenfiel.

Die anfängliche grobe Einstellung wurde revidiert und korrigiert durch sorgfältige Beobachtung des Polarisationseffektes bei vier symmetrischen Stellungen der Kammer: 335°, 25°, 155°, 205°, und nur wenn der Effekt immer derselbe war, wurde die Einstellung der Röhre als richtig befunden.

Der die Röhre einschließende Bleikasten, der Elektromagnet, der Rahmen, durch welchen hindurch der Ionisationsstrom abgeführt wurde, der Kasten und die Wände des Elektrometers wurden geerdet.

Die Zuverlässigkeit und Hinlänglichkeit des Schutzes wurden einer Prüfung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurde der Kanal der ersten Spule des Elektromagnets mittels einer Bleiplatte von 3 mm Dicke zugedeckt; die Röhre wurde in Tätigkeit gesetzt und das Verhalten des Elektrometerblättchens beobachtet. Sein Stillstand wurde als Beweis eines genügenden Schutzes angesehen.

Nach Prüfung des Schutzes und der genügenden Fokussierung der Röhre wurde der zur Untersuchung bestimmte Streukörper an seinen Ort gestellt.

Die Ionisationskammer wurde im Winkel 335° fixiert, die Röhre in Tätigkeit gebracht und mittels einer Sekundenuhr die Zeit des Durchganges des Elektrometerblättchens durch eine bestimmte Zahl von den Skalenteilen beobachtet und aufgeschrieben. Dann wurde die Ionisationskammer in eine neue Stellung gebracht und eine Abzählung in derselben Weise vorgenommen.

Eine Beobachtungsreihe bestand aus 4 bis 5 Abzählungen des Ionisationseffektes für jede Stellung der Kammer und aus einer viel größeren Zahl von Abzählungen (5 bis 15) für die Winkel 0°, 90° und 180°.

Als Maß der Polarisation wurde nach Bassler die folgende Größe angenommen:

$$P = 100 \cdot \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2}\right)}{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2}\right)} = 100 \cdot \frac{t_2 - t_1}{t_1 + t_2}, \qquad (1)$$

wo t_1 und t_2 die Zeiten des Durchganges des Elektrometerblättchens durch eine und dieselbe Anzahl von Skalenteilen bei Stellung der Ionisationskammer in den Winkeln 0^0, 180^0 und 90^0 sind [1]).

Resultate der Beobachtungen.

I. Streukörper Paraffin, 26,5 kV; 2,0 mA. Es wird die Zeit t des Durchganges des Elektrometerblättchens durch 60 Skalenteile in Sekunden notiert. Bei den Beobachtungen mit allen Radiatoren war die Richtung 0 bis 180^0 horizontal und senkrecht zur der Ebene, welche durch die Achse der Primärstrahlen und der Kathodenstrahlen geht; die Richtung der letzteren ist vertikal, von unten nach oben. Jeder Wert $t_{1,2,3,4}$ ist ein Mittelwert von 4, 5 und 8 Beobachtungen.

Tabelle 1.

Zeit	Winkel							
	335^0	0^0	15^0	25^0	30^0	45^0	60^0	75^0
t_1	17,9	17,3	17,4	17,8	17,9	18,5	19,2	19,4
t_2	17,9	17,3	17,5	17,9	18,0	18,4	19,5	19,6
t_3	17,9	17,3	17,4	17,4	17,9	18,4	19,0	19,4
t_4	18,0	17,3	17,7	17,9	18,1	18,5	18,9	19,3
Mittelwert								
t	17,9	17,3	17,5	17,8	18,0	18,4	19,1	19,4
$1/t$	0,0559	0,0578	0,0571	0,0562	0,0555	0,0543	0,0524	0,0515

Zeit	Winkel								
	90^0	105^0	120^0	135^0	150^0	155^0	165^0	180^0	205^0
t_1	20,0	19,8	19,2	18,6	17,7	17,5	17,6	17,5	17,8
t_2	19,7	19,6	19,3	18,3	17,8	17,9	17,6	17,4	18,2
t_3	19,8	19,4	19,0	18,4	17,9	17,6	17,4	17,3	17,9
t_4	19,8	19,3	18,9	18,5	18,0	17,9	17,7	17,3	18,0
Mittelwert									
t	19,8	19,5	19,1	18,4	17,9	17,7	17,6	17,4	18,0
$1/t$	0,0505	0,0513	0,0524	0,0543	0,0559	0,0565	0,0568	0,0575	0,0555

Für Paraffin $P = 6{,}6$ Proz. $\pm$ 0,1.

II. Streukörper Aluminium, 26,5 kV; 4,7 mA. Es wird die Zeit t des Durchganges des Elektrometerblättchens durch 20 Skalenteile in Sekunden notiert. Jeder Wert $t_{1,2,3}$ ist ein Mittelwert von 5 bis 15 Beobachtungen.

[1]) Wir erachten es als unsere Pflicht, hier unseren Dank Herrn J. G. Goldschuch auszusprechen, der viel Mühe bei der Herstellung der bei dieser Arbeit benutzten Versuchanordnung aufgewandt hat, aber infolge einer Krankheit an der Ausführung der Arbeit nicht teilnehmen konnte.

Tabelle 2.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	11,2	11,1	11,2	11,4	11,6	12,1	12,2	12,5
t_2	11,3	11,1	11,1	11,3	11,4	11,6	12,1	12,4
t_3	11,6	11,1	11,5	11,7	11,8	12,0	12,3	12,3
	Mittelwert							
t	11,4	11,1	11,3	11,5	11,6	11,9	12,2	12,4
$1/t$	0,0877	0,0901	0,0885	0,0869	0,0862	0,0840	0,0819	0,0806

Zeit	Winkel								
	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	12,6	12,4	12,2	11,9	11,5	11,4	11,2	11,1	11,3
t_2	12,6	12,4	12,0	11,7	11,4	11,3	11,3	11,2	11,6
t_3	12,5	12,3	12,2	12,1	11,8	11,7	11,4	11,1	11,5
	Mittelwert								
t	12,6	12,4	12,1	11,9	11,6	11,5	11,3	11,1	11,5
$1/t$	0,0794	0,0806	0,0826	0,0840	0,0862	0,0869	0,0885	0,0901	0,0869

Für Aluminium $P = 6{,}3$ Proz. $\pm$ 0,1.

III. Streukörper Schwefel, 26,5 kV; 5,8 mA. Es wird die Zeit t des Durchganges des Elektrometerblättchens durch 15 Skalenteile in Sekunden notiert. Jeder Wert $t_{1,2,3}$ ist ein Mittelwert von 4 bis 5 Beobachtungen.

Tabelle 3.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	17,6	17,1	17,5	17,5	17,7	17,9	18,3	18,9
t_2	17,3	17,1	17,3	17,6	17,8	18,2	18,9	19,1
t_3	17,7	17,2	17,4	17,7	17,8	18,2	18,7	18,9
	Mittelwert							
t	17,5	17,1	17,4	17,6	17,8	18,1	18,6	19,0
$1/t$	0,0571	0,0585	0,0575	0,0568	0,0562	0,0552	0,0538	0,0526

Zeit	Winkel								
	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	19,1	18,8	18,5	17,9	17,9	17,6	17,5	17,1	17,6
t_2	19,3	19,1	18,5	18,2	17,7	17,7	17,3	17,1	17,3
t_3	19,0	18,9	18,6	18,1	17,8	17,7	17,4	17,2	17,7
	Mittelwert								
t	19,1	18,9	18,5	18,1	17,8	17,7	17,4	17,1	17,5
$1/t$	0,0524	0,0530	0,0541	0,0552	0,0562	0,0565	0,0575	0,0585	0,0571

Für Schwefel $P = 5{,}5$ Proz. $\pm$ 0,2.

IV. Streukörper Eisen, 26,5 kV; 2,2 mA. Es wird die Zeit t des Durchganges des Elektrometerblättchens durch 40 Skalenteile in Sekunden notiert. Jedes $t_{1,2,3}$ ist ein Mittelwert von 4, 5 und 11 Beobachtungen.

Tabelle 4.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	20,5	20,0	20,1	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8
t_2	19,8	20,0	20,1	20,1	20,1	20,4	20,7	20,9
t_3	19,8	20,0	20,1	20,4	20,4	20,6	20,8	21,1
	Mittelwert							
t	19,9	20,0	20,1	20,2	20,2	20,5	20,7	20,9
$1/t$	0,0502	0,0500	0,0497	0,0495	0,0495	0,0488	0,0483	0,0478

Zeit	Winkel								
	90°	105°	1.0°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	21,0	20,9	20,6	20,3	20,1	20,0	20,0	20,0	20,1
t_2	21,0	20,9	20,7	20,3	20,1	20,1	20,1	20,0	19,8
t_3	21,1	21,0	20,8	20,5	20,3	20,3	20,1	20,1	19,8
	Mittelwert								
t	21,0	20,9	20,7	20,4	20,2	20,1	20,1	20,0	19,9
$1/t$	0,0476	0,0478	0,0483	0,0490	0,0495	0,0497	0,0497	0,0500	0,0502

Für Eisen $P = 2{,}4$ Proz. $\pm$ 0,03.

V. Streukörper Zinn, 26,5 kV; 4,5 mA. Es wird die Zeit t des Durchganges des Elektrometerblättchens durch 15 Skalenteile in Sekunden notiert. Jedes $t_{1,2,3,4}$ ist ein Mittelwert von 4, 5 und 8 Beobachtungen.

Tabelle 5.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	14,6	14,7	15,1	15,2	15,3	15,7	16,0	16,2
t_2	14,7	14,8	14,9	15,1	15,2	15,3	15,5	15,7
t_3	14,8	14,7	15,0	15,3	15,4	15,6	15,7	16,0
t_4	14,9	14,7	14,9	15,0	15,2	15,3	15,5	15,5
	Mittelwert							
t	14,7	14,7	15,0	15,1	15,4	15,5	15,7	15,8
$1/t$	0,0680	0,0680	0,0667	0,0662	0,0649	0,0645	0,0637	0,0633

Zeit	Winkel								
	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	16,4	16,2	15,9	15,6	15,2	15,2	15,0	14,7	14,7
t_2	16,0	15,6	15,5	15,2	15,1	14,9	14,7	14,8	14,5
t_3	16,3	15,7	15,7	15,2	15,1	15,2	15,0	14,7	14,8
t_4	15,8	15,6	15,5	15,1	14,9	15,0	14,8	14,7	14,7
	Mittelwert								
t	16,1	15,8	15,7	15,3	15,1	15,1	14,9	14,7	14,7
$1/t$	0,0621	0,0633	0,0637	0,0654	0,0662	0,0662	0,0671	0,0680	0,0680

Für Zinn $P = 4{,}5$ Proz. $\pm$ 0,3.

VI. Streukörper Blei, 26,5 kV; 2,4 mA. Es wird die Zeit t des Durchganges des Elektrometerblättchens durch 30 Skalenteile in Sekunden notiert. Jedes $t_{1,2,3}$ ist ein Mittelwert von 4, 5 und 8 Beobachtungen.

Tabelle 6.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	14,3	15,0	15,3	16,0	16,1	16,6	16,8	17,0
t_2	14,3	15,0	15,8	16,2	16,3	16,9	17,5	17,9
t_3	14,8	15,0	15,3	15,7	16,1	16,5	16,8	17,1
Mittelwert								
t	14,5	15,0	15,5	16,0	16,2	16,7	17,0	17,3
$1/t$	0,0690	0,0667	0,0645	0,0625	0,0617	0,0599	0,0588	0,0578

Zeit	Winkel								
	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	17,4	17,2	16,6	16,3	16,0	16,0	15,5	15,0	14,5
t_2	18,0	17,8	17,3	16,8	16,1	16,1	15,8	15,0	14,4
t_3	17,5	17,2	17,0	16,6	16,0	15,9	15,3	15,0	14,8
Mittelwert									
t	17,6	17,4	17,0	16,6	16,0	16,0	15,5	15,0	14,6
$1/t$	0,0568	0,0575	0,0588	0,0602	0,0625	0,0625	0,0645	0,0667	0,0685

Für Blei $P = 8{,}0$ Proz. $\pm$ 0,4.

Die Möglichkeit einer Verschiebung der Röhre während der Arbeit und als Folge davon eine scheinbare Vergrößerung der mit Blei beobachteten Polarisation hat uns veranlaßt, eine Kontrollprüfung auf Paraffin herzustellen, welche bei den gleichen Bedingungen für Paraffin wie vorher folgende Resultate ergeben hat:

Tabelle 7.

Zeit	Winkel								
	335°	0°	25°	45°	90°	135°	155°	180°	205°
t_1	17,8	17,5	17,8	18,8	20,0	18,5	17,9	17,5	17,8
t_2	18,2	17,3	18,2	19,0	19,8	18,8	17,8	17,4	18,0
t_3	18,1	17,8	18,3	19,2	20,2	19,0	18,2	17,6	—
Mittelwert									
t	18,0	17,5	18,1	19,0	20,0	18,8	18,0	17,5	17,9

$P = 6{,}7$ Proz.

Auf diese Weise erwies sich der Prozentsatz der Polarisation beim Paraffinkegel als derselbe wie vorhin. Die Werte $t_{1,2,3}$ fallen gut zusammen für zu der 90°-Richtung symmetrische Winkel. Die größere

Polarisation, welche bei Blei beobachtet worden ist, kann somit nicht einem Fehler in der Einstellung der Röhre zugeschrieben werden.

Es wurde die wenn auch wenig wahrscheinliche Möglichkeit angenommen, daß das Oxyd auf der Oberfläche des Bleies einen Einfluß hätte. Daher wurde der Kegel mittels Schmirgelpapier gereinigt, und an dem auf diese Weise gereinigten Blei wurde wieder eine Beobachtung unternommen, welche bei den früheren Bedingungen für das Blei folgende Resultate ergab:

Tabelle 8.

Zeit	Winkel							
	335°	0°	15°	25°	30°	45°	60°	75°
t_1	14,4	15,0	15,0	15,3	15,6	15,9	16,4	16,5
t_2	14,6	15,0	15,3	15,6	15,8	16,2	16,2	16,8
t_3	14,7	14,7	15,6	15,8	15,6	16,2	16,5	17,0
	Mittelwert							
t	14,6	14,9	15,3	15,6	15,7	16,1	16,4	16,8

Zeit	Winkel								
	90°	105°	120°	135°	150°	155°	165°	180°	205°
t_1	17,0	—	16,4	15,9	15,6	15,8	15,2	14,6	14,4
t_2	17,3	16,7	16,5	16,1	15,8	15,9	15,5	14,9	14,4
t_3	17,1	16,7	16,7	16,4	15,8	15,6	15,6	15,0	14,7
	Mittelwert								
t	17,1	16,7	16,5	16,1	15,7	15,8	15,4	14,8	14,5

$P = 7{,}2$ Proz.

Der Prozentsatz der Polarisation erwies sich also als wenig abweichend vom früher gefundenen.

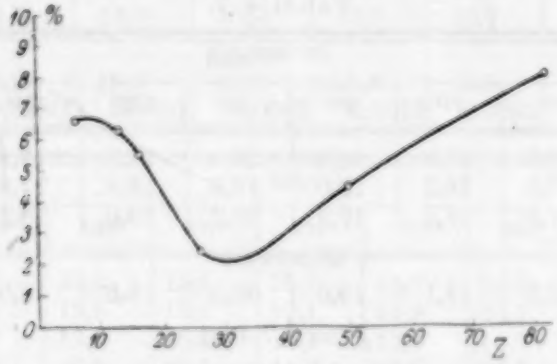


Fig. 3.

Auf Grund der erhaltenen Resultate kann ersehen werden, welche Rolle bei den gewöhnlichen Bestimmungsmethoden des Polarisationsgrades

der Stoff des Streuers der sekundären Strahlen, der als Analysator der Polarisation primärer Strahlen benutzt wird, spielen kann.

Bei gegebenen Betriebsbedingungen der Röhre muß ein bestimmter Zusammenhang zwischen dem Polarisationsgrade, welcher mittels eines Streukörpers aus irgendwelchem Stoffe gefunden ist, und dem Stoffe dieses Streukörpers bestehen.

Dieser Zusammenhang ist auf Grund der in vorliegender Arbeit erhaltenen Resultate in Fig. 3 dargestellt.

Bei fernerem Studium der Änderungen in der Kurve Fig. 3, bei Übergang zu höheren Spannungen, hoffen wir zu zeigen, daß es mit Streukörpern aus Stoffen größerer Ordnungsnummer, ebenso wie es bei leichteren Stoffen gemacht wird, möglich sein wird, mit genügender Genauigkeit den Prozentsatz der Polarisation primärer Strahlen zu bestimmen.

Moskau, Physikalisches Institut der Universität, September 1925.

Über die Intensitäten von Bandenlinien.

Von **Edwin C. Kemble** in Cambridge, Mass.

(Eingegangen am 22. Oktober 1925.)

Im Anschluß an eine frühere Diskussion der Linienintensitäten in den Rotationsschwingungsspektren zweiatomiger Moleküle zeigt Verfasser, wie sich seine Theorie mit den Formeln verknüpfen läßt, die in letzter Zeit aus den Summationsregeln für die Intensität der Zeemanlinien entwickelt worden sind; gleichzeitig gibt er ein formales Schema zur Ausdehnung der Theorie auf Elektronensprungbanden an. Der vor kurzem erfolgten direkten Anwendung der Summationsregeln auf Elektronensprungbanden sowohl wie auf Rotationsschwingungsbanden wird aus dem Grunde entgegengetreten, weil sie zu einer Verletzung der dem Bohrschen Korrespondenzprinzip zugrunde liegenden Annahme führt, daß im Gebiet großer Quantenzahlen die statistischen Ergebnisse der Quantenübergänge mit den Voraussagen der klassischen Theorie übereinstimmen.

Einleitung. In zwei früheren Arbeiten[1][2] hat Verfasser eine Theorie über die Linienintensitäten für die ultraroten Absorptionsbanden zweiatomiger Gase wie HCl, HBr usw. entwickelt. Die Theorie stützt sich auf das Korrespondenzprinzip und auf das Prinzip von der Stetigkeit der Intensitätsänderungen beim Einsetzen eines äußeren elektrischen Feldes. Dies letztere Prinzip ist inzwischen auch von Heisenberg[3] betont worden, der es das Prinzip der „spektroskopischen Stabilität" nennt.

Die Theorie führte zu der folgenden Formel für den integralen Linienabsorptionskoeffizienten:

$$\alpha = \text{const}\,\frac{\bar{p}}{\nu^3}\,e^{-E''/kT}, \tag{1}$$

wo E'' die Energie des Anfangszustandes bei der Absorption bedeutet und $\bar{p} = \frac{1}{2}(p' + p'')$ die mittlere a priori-Wahrscheinlichkeit der beiden beteiligten Zustände ist. Die entsprechende Formel für die Intensität der Emission ist

$$I = \text{const}\,\bar{p}\,.\,e^{-E'/kT}. \tag{2}$$

Zwei Reihen von a priori-Wahrscheinlichkeiten wurden vorgeschlagen[1], nämlich 2, 4, 6, 8 ... und 1, 3, 5, 7 ..., wobei die erstere aus rein empirischen Gründen vorgezogen wurde, denn sie schien dem vorliegenden experimentellen Material am besten zu entsprechen.

---

[1]) E. C. Kemble, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 274, 1924.
[2]) E. C. Kemble, Phys. Rev. **25**, 1, 1925.
[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

Die obigen Formeln verlangen, a) daß in der Absorption der *R*-Zweig und b) daß in der Emission der *P*-Zweig der intensivste ist, wie Fowler[1]) und Dieke[2]) in später zu besprechenden Arbeiten bemerkt haben. Da die früheren Diskussionen der experimentellen Bestätigung der Forderung a) von Fowler und dem Verfasser unentschieden geblieben sind, mag hier die Aufmerksamkeit auf einen neuen Beweis gelenkt werden, der durch die von Brinsmade und Kemble[3]) an den Oberbanden des HCl, HBr und CO aufgenommenen Absorptionskurven geliefert wird. Alle diese Kurven wurden unter günstigen Bedingungen (kleine maximale Gesamtabsorption) beobachtet und zeigen durchgängig größere Intensität im *R*-Zweig. Der gleiche Effekt ist in den früheren Arbeiten von E. v. Bahr[4]) und Burmeister[5]) angedeutet und kürzlich durch nicht publizierte Untersuchungen von D. G. Bourgin an der HCl-Grundbande bestätigt worden.

In der ursprünglichen Ableitung von (1) wurde angenommen, daß das Molekül mit einem magnetischen Moment senkrecht zu seiner Figurenachse begabt ist, und die Intensitäten der entsprechenden hypothetischen Zeemankomponenten wurden aus dem Korrespondenzprinzip abgeleitet. Die Intensität jeder unzerlegten Linie wurde dann als die Summe der Intensitäten ihrer Zeemankomponenten angenommen. Dieses Vorgehen mag beanstandet werden wegen der Modifikation des ursprünglichen Korrespondenzprinzipschemas für die Intensitätsberechnung, die durch die Entwicklung der Summenregeln nötig wurde; aber es wird später gezeigt, daß die Formel (1) mit den Regeln für die Bestimmung der Zeemanintensitäten übereinstimmt, die kürzlich unabhängig voneinander Goudsmit und Kronig[6]) und Hönl[7]) formuliert haben. Nach Ansicht des Verfassers läßt sich kaum daran zweifeln, daß dieselben Formeln für die Relativintensitäten der Zeemankomponenten für Linien- wie für Bandenspektren gleichmäßig anwendbar sind[8]).

---

[1]) R. H. Fowler, Phil. Mag. **49**, 1272, 1925.

[2]) G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **33**, 161, 1925, und Nature **115**, 875, 1925.

[3]) J. B. Brinsmade und E. C. Kemble, Proc. Nat. Acad. Amer. **3**, 420, 1917.

[4]) Eva v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1150, 1913.

[5]) W. Burmeister, ebenda **15**, 589, 1913.

[6]) S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturwissensch. **13**, 90, 1925; Kon. Akad. Amsterdam **34**, 1, 1925; R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, 1925.

[7]) Helmut Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925.

[8]) Diese Ansicht gründet sich auf die Tatsache, daß die Quantenregeln in jedem Falle die Quantelung der dem magnetischen Felde parallelen Komponente

Modifizierte Ableitung der Intensitätsformel. Ausdehnung auf Elektronensprungbanden. Nach der Bezeichnung von Goudsmit und Kronig (ursprünglich der Landéschen) lassen sich die Formeln für die Intensitäten der Zeemankomponenten, die mit einem Übergang der Art $\Delta J = \pm 1,\ \Delta m = \pm 1,\ 0$ verknüpft sind, folgendermaßen darstellen:

$$I_{\Delta m} = \begin{cases} I_{\pm 1} = A\,(\bar{J} \pm \bar{m} - \tfrac{1}{2})\,(\bar{J} \pm \bar{m} + \tfrac{1}{2}), \\ I_0 \;\; = 2A\,(\bar{J} + \bar{m})\,(\bar{J} - \bar{m}). \end{cases} \tag{3}$$

Hier bezeichnet I den Betrag der emittierten Energie oder die mittlere Intensität für alle Beobachtungsrichtungen und die Striche über J und m Mittelwerte. Die Formeln für Übergänge der Art $\Delta J = 0$ sind

$$I_{\Delta m} = \begin{cases} I'_{\pm 1} = A'\,(\bar{J} + \bar{m}))\,(\bar{J} - \bar{m}), \\ I'_0 \;\; = 2A'\,\bar{m}^2. \end{cases} \tag{4}$$

Diese Regeln bedeuten eine andere Darstellung der Korrespondenzprinzipformeln; in diesen tritt ein Faktor J^2 im Nenner auf. Daher müssen die Koeffizienten A und A' einen quadratischen Faktor dieser Art enthalten, außer anderen Faktoren, die von der Amplitude der mit der Emission der Linie in Abwesenheit eines magnetischen Feldes verknüpften Schwingung abhängt und von der Temperatur. Wir haben kein unmittelbares Hilfsmittel zur Bestimmung des genauen Aussehens dieses quadratischen Faktors; aber eine Betrachtung über die Gesamtintensität, die man erhält, wenn man die Teilintensitäten aller Zeemankomponenten addiert, legt die Form $(\bar{J} + \tfrac{1}{2})\,(\bar{J} - \tfrac{1}{2})$ nahe. Diese summierte Intensität ist für Übergänge der Art $\Delta J = \pm 1$ gleich $8A\bar{J}\,(\bar{J} + \tfrac{1}{2})\,(\bar{J} - \tfrac{1}{2})$ und für die Übergänge $\Delta J = 0$ gleich $4A'\bar{J}\,(\bar{J} + \tfrac{1}{2})\,(\bar{J} - \tfrac{1}{2})$. Bei der angegebenen Wahl des Faktors im Nenner wird dann die Intensität jeder unaufgelösten Linie proportional $\bar{J}$, oder proportional der mittleren a priori-Wahrschein-

---

des Totalimpulses verlangen. Daher sind die Korrespondenzprinzipformeln dieselben in beiden Fällen. Da man nicht erwarten kann, daß die Existenz oder Nichtexistenz eines solchen magnetischen Momentes, wie es oben angenommen wurde, die Intensitäten der Bandenlinien ändern würde, braucht man wahrscheinlich die Annahme eines solchen Momentes für theoretische Zwecke nicht zu beanstanden. Eine ausführlichere theoretische Besprechung des Zeemaneffektes für Bandenlinien durch den Verfasser findet sich im 7. Kapitel des „Report on Molecular Spectra" by the Committee on Radiation in Gases of the National Research Council (U.S.A.), der im Erscheinen begriffen ist. Hier mag es genügen, zu sagen, daß eine logische Anwendung der Quantenprinzipien auf ein starres Molekülmodell zu keinen Folgerungen führt, die im direkten Widerspruch zu Versuchen an Banden stehen, deren Struktur sich in Abwesenheit eines Feldes durch ein solches Modell erklären läßt. Viele der Eigenheiten in den beobachteten Zeemanaufspaltungen rühren zweifellos von der mangelnden Starrheit in der molekularen Elektronenanordnung her.

lichkeit $\bar{p}$ für den Anfangs- und Endzustand, wie (1) und (2) es fordern[1])[2]).

Wir wenden uns jetzt den anderen in den Koeffizienten A und A' der Gleichungen (3) und (4) versteckten Faktoren zu und bemerken, daß entsprechend dem Korrespondenzprinzip der P-, Q- und R-Zweig einer

---

[1]) Ein anderer möglicher Wert für den Nenner wäre $\bar{J}^2$. In Gleichung (1) würde $\bar{p}$ dann durch $\frac{2p'p''}{p'+p''}$ ersetzt werden. Diese Wahl würde die theoretischen Intensitäten der Linien zu Null werden lassen, die Übergängen von oder nach solchen Zuständen entsprechen, deren a priori-Wahrscheinlichkeit 0 ist. Dies ist vielleicht mit den experimentellen Daten verträglich bei Annahme ganzer J-Werte, aber vom Standpunkt der folgenden Anmerkung 2 nicht wahrscheinlich.

[2]) Auf S. 893 seiner oben zitierten Arbeit in dieser Zeitschrift gibt Kronig einige Intensitätsformeln für die Komponenten von Multiplettlinien, in denen er die Formeln (3) und (4) mit anderen für die relativen Gesamtintensitäten der Multiplettlinien in Abwesenheit eines magnetischen Feldes verbindet. In diesen kombinierten Formeln erscheinen die drei Faktoren $\bar{J}$, $(\bar{J}+\frac{1}{2})$, $(\bar{J}-\frac{1}{2})$ im Nenner auf eine Weise, die im Widerspruch zu stehen scheint mit der Annahme eines quadratischen Faktors im Nenner, wie Verfasser ihn benutzt. Ein solcher Widerspruch existiert tatsächlich aber nicht, wie sich leicht für den Spezialfall $K''=K'+1$, $J''=J'+1$, $m''=m'+1$ zeigen läßt. Denn entsprechend dem Korrespondenzprinzip soll die Intensität jeder Komponente das Produkt zweier Faktoren sein; der eine, den wir g_1 nennen wollen, stammt von der räumlichen Quantelung der Bahn des Valenzelektrons bezüglich der Achse des Atomrumpfes; der andere, g_2 genannt, stammt von der räumlichen Quantelung des Totalimpulses im Magnetfeld. Wenn man den Unterschied zwischen Anfangs- und Endzustand vernachlässigt, müßte g_1 eine quadratische Funktion von $\cos\vartheta$ oder von $\frac{K^2-R^2+J^2}{2KJ}$ sein, während g_2 eine quadratische Funktion von $\cos\Theta$ oder von m/J sein müßte. Kronig versucht keine völlige Trennung dieser Faktoren, sondern begnügt sich mit Formeln für die relativen Gesamtintensitäten der Linien (die durch seine F-Funktionen gegeben werden) und für das Produkt $g_1 g_2$, das die relativen Intensitäten der ganzen Gruppe von Zeemankomponenten gibt. Die Formel, die er für die Zeemanintensitäten in dem hier betrachteten Spezialfall gibt, lautet:

$$E(=g_1 g_2) = \frac{F_{+1}(J'+m'+\frac{1}{2})(J'+m'+\frac{3}{2})}{8J'(J'+\frac{1}{2})(J'+1)} = \frac{F_{+1}(\bar{J}+\overline{m}-\frac{1}{2})(\bar{J}+\overline{m}+\frac{1}{2})}{8(\bar{J}-\frac{1}{2})\bar{J}(\bar{J}+\frac{1}{2})}.$$

Wenn wir jetzt einen neuen gemeinsamen in K quadratischen Faktor, etwa $K'K''$, in den Nenner einfügen, nimmt die Faktorengruppe $\frac{F_{+1}}{\bar{J}K'K''}$ die durch das Korrespondenzprinzip für g_1 geforderte Form an, während die Gruppe der übrigen Faktoren mit g_2 identifiziert werden mag; diese enthält dann den quadratischen Faktor $(\bar{J}+\frac{1}{2})(\bar{J}-\frac{1}{2})$, für den wir uns oben entschieden hatten. Nach dieser Trennung der Faktoren g_1 und g_2 in der Intensitätenformel für die Zeemankomponenten ist

Bande mit drei verschiedenen Termen in der Fourierentwicklung der zweiten nach der Zeit Abgeleiteten des elektrischen Momentes des Moleküls zu verknüpfen sind. Es sei ω_r die Frequenz der Kernrotation und $\omega_e + \tau\omega_n$ der Kombinationston der Elektronenfrequenz ω_e und der Schwingungsfrequenz ω_n, die der Emission einer Bande zugrunde liegt. Dann ist der P-Zweig mit einer Zirkularkomponente $C_P e^{-2\pi i(\omega_e + \tau\omega_n - \omega_r)}$ in der invariablen Ebene mit einer Rotation entgegen der des Kernes zu verknüpfen; der Q-Zweig mit einer linearen Komponente $C_Q e^{+2\pi i(\omega_e + \tau\omega_n)}$ parallel der invariablen Achse und der R-Zweig mit einer zweiten zirkularen Komponente $C_R e^{+2\pi i(\omega_e + \tau\omega_n + \omega_r)}$ in der invariablen Ebene und mit einer der Kerndrehung gleichsinnigen Rotation. Wenn man ein Achsensystem zugrunde legt, das gleichmäßig mit der Frequenz ω_r um die Richtung des resultierenden Impulses eine Präzessionsbewegung beschreibt, haben diese drei Komponenten die gemeinsame Frequenz $\omega_e + \tau\omega_n$; ihre Amplituden C_P, C_Q und C_R bleiben indessen drei verschiedene Größen, deren relative Werte vorläufig noch nicht vorausgesagt werden können, außer für die Rotationsschwingungsbanden nichtkreiselnder zweiatomiger Moleküle. Für diese hat Verfasser gezeigt, daß mit großer Annäherung C_P gleich C_R ist, während C_Q natürlich verschwindet. Die klassischen Amplituden für die verschiedenen Zeemankomponenten einer Bandenlinie erhält man, wenn man C_P, C_Q, C_R mit geeigneten Richtungsfaktoren multipliziert. Daher muß die vollständige Intensitätsformel für die Zeemankomponenten einen Faktor enthalten, den wir mit A_K ($K = P, Q, R$) bezeichnen wollen, analog den g_1 der Anmerkung auf S. 289, der irgendwie aus dem Quadrat der entsprechenden Amplitude C_K bestimmt werden muß. Summieren wir die Intensitäten der magnetischen Komponenten und schreiben wir den immer vorhandenen Boltzmannfaktor explizite hin, so erhalten wir die allgemeine Formel

$$I_K = A_K \bar{p}\, e^{-E'/kT}, \qquad K = P, Q, R \tag{5}$$

---

zu bemerken, daß, wenn man die Intensitäten der Multiplettlinien direkt aus g_1 berechnen will, indem man das System als entartet ansieht, man weder die statistischen Gewichte der Anfangs- und Endzustände vernachlässigen darf, noch g_1 mit dem statistischen Gewicht des korrespondierenden Anfangszustandes multiplizieren darf, sondern das Produkt aus g_1 und der mittleren a priori-Wahrscheinlichkeit $\bar{p}$ ($= 2J$) des Anfangs- und Endzustandes benutzen muß. Wahrscheinlich wird sich dasselbe Schema auf die Berechnung der Gesamtintensität der Gruppe von Linien anwenden lassen, die dem Übergang $(n'K') \longrightarrow (n'', K'')$ entspricht, wo wir erwarten müssen ein Produkt zu finden, das aus dem Faktor g_0, der durch das Korrespondenzprinzip bestimmt wird, und dem mittleren Wert der Summe der statistischen Gewichte für die Gruppe der Anfangs- und Endzustände besteht.

für die Emissionsintensität einer Bandenlinie. Haben die Elektronen im Molekül keinen Impuls parallel der Kernachse (zweiatomiges Molekül), so daß der Winkel zwischen Figurenachse und invariabler Achse bei 90° festgelegt ist, so kann man mit Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die C_K näherungsweise unabhängig von J sind, und daher die A_K näherungsweise konstant. Andererseits muß man eine fortschreitende Änderung in den relativen Werten von A_P, A_Q, A_R mit wachsendem J im Falle eines kreiselnden Moleküls erwarten.

Wenn diese Theorie richtig ist, würde eine quantitative Auswertung der A_K für Elektronensprungbanden und das Studium ihrer relativen Werte viele wichtige Kenntnisse über die Elektronenbewegungen im Molekül vermitteln können.

Die Theorie von Fowler und Dieke. In neueren Arbeiten versuchen Fowler (l. c.) und Dieke (l. c.) auf Grund der direkten Anwendung der Summationsregeln von Dorgelo und Burger auf Bandenlinien die allgemeine Gültigkeit der Formeln (1) und (2) sowohl für Elektronensprungbanden, wie Rotations-Schwingungsbanden mit zwei Zweigen zu beweisen. Genau gesagt finden sie, daß Formel (1) und (2) sich für Einfachlinienbanden aus den Summationsregeln ableiten lassen, wenn die statistischen Gewichte 1, 3, 5 ... benutzt werden, während andere statistische Gewichte zu verschiedenen Intensitätsformeln für die Linien mit geraden und ungeraden Laufzahlen in einer Bande führen. Unter Vernachlässigung des Boltzmannfaktors sollten daher die relativen Intensitäten der ersten Linien jedes Zweiges einer Einfachlinienbande 2, 4, 6 ... sein. Andererseits findet Dieke, daß für eine aus Dubletts zusammengesetzte Bande diese relativen Intensitäten 1, 3, 5 ... sein könnten. Die Serie 2, 4, 6 ... ist für die Elektronensprungemissionsbanden plausibel, aber keines dieser Ergebnisse entspricht den relativen Intensitäten 3, 5, 7 ..., die durch die vorhandenen Daten für die Rotations-Schwingungsgrundbande des HCl nahegelegt werden. Wechselnde Intensitäten, wie sie von dieser Theorie gefordert werden, hat man auch experimentell gefunden, und sie haben große Schwierigkeiten gemacht; aber die Größe der beobachteten Intensitätsänderung ist derart, daß es bisher zweifelhaft erscheint, ob die Theorie von Fowler und Dieke sie erklären kann.

Obgleich die hier skizzierte Theorie mit der von Fowler und Dieke, soweit es sich um Rotations-Schwingungsspektren handelt, durch Einsetzen passender statistischer Gewichte (oder J-Werte) in Übereinstimmung gebracht werden kann, existiert eine wesentliche Abweichung

im Falle der Elektronensprungbanden. Denn die letztere Theorie eliminiert vollständig die Möglichkeit einer Differenz in den Intensitäten der positiven und negativen Zweige in einer zweizweigigen Bande, die aus der Differenz in den Amplituden der entsprechenden Fourierkomponenten herrührt. Verfasser meint, daß es so gut wie undenkbar ist, daß diese beiden Amplituden immer gleich sind, wie im Falle der Rotations-Schwingungsbanden. Denn das würde bedeuten, daß die mit der Emission aller Banden, die nur den *P*- und *R*-Zweig haben, verbundene Elektronenbewegung geradlinig ist bezogen auf ein gleichmäßig mit der Winkelgeschwingigkeit w präzessierendes Achsensystem. Gesteht man das Vorhandensein von Fällen, in denen diese Amplituden voneinander abweichen, zu, so findet man, daß das Übersehen dieses Unterschiedes zwischen ihnen durch die Theorie von Fowler und Dieke dem Sinne sowohl wie dem Buchstaben des Korrespondenzprinzips entgegen zu sein scheint. Tatsächlich schließt es eine Verletzung der ursprünglichen Bohrschen Hypothese in sich; daß nämlich im Gebiet großer Quantenzahlen die statistischen Ergebnisse der Quantenübergänge asymptotisch mit den Voraussagen der klassischen Theorie übereinstimmen. Angesichts des Heisenbergschen Schemas für die Ableitung der Summationsregeln aus dem Korrespondenzprinzip ist der von Fowler und Dieke unternommene Schritt sowohl natürlich als auch bei oberflächlicher Betrachtung einleuchtend. Überdies sprechen auch viele der vorhandenen experimentellen Daten zu seinen Gunsten. Aber dieser Schritt scheint dem Verfasser ein viel ernsteres Verlassen der früher angenommenen Ideen zu bedeuten, als die Anwendung der Summationsregeln auf Linienspektren. Es wäre sehr übereilt, das Ergebnis exakter Messungen der relativen Intensitäten für Bandenlinien vorhersagen zu wollen; aber ehe sie weitere experimentelle Bestätigung findet, dürfen wir die Theorie von Fowler und Dieke wohl mit einigem Mißtrauen betrachten.

Cambridge, Mass. Jefferson Physical Laboratory, Harvard University, 9. September 1925.

Die Herleitung des Ampèreschen Gesetzes aus den Maxwellschen Spannungen.

Von **Georg Siemens** in Essen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. November 1925.)

Mit dem Ausdruck „Ampèresches Gesetz" sollen kurz die Beziehungen bezeichnet werden, welche die ponderomotorischen Kräfte zwischen einem magnetischen Felde und einer Strombahn angeben. Es bildet gewissermaßen das Gegenstück zum Coulombschen Gesetz, das die entsprechenden Wirkungen zwischen zwei elektrischen oder magnetischen Mengen abbildet.

In einer früheren Arbeit [1]) war dargelegt worden, daß die Herleitung des Coulombschen Gesetzes aus den Maxwellschen Spannungen gegenüber der sonst gebräuchlichen Darstellungsweise gewisse didaktische Vorteile biete. Das gleiche gilt für die vorliegende Betrachtung; die unmittelbare Einführung des Maxwellschen Spannungsbegriffes gibt zweifellos eine deutlichere Vorstellung von den Zusammenhängen, als wenn man, wie es gewöhnlich geschieht, die ponderomotorischen Kräfte aus der Arbeit ableitet, die bei einer virtuellen Lagenverschiebung zwischen Stromleiter und Magnetfeld auftritt. Die im folgenden darzustellende Methode hat den weiteren Vorzug, daß sie mit den elementarsten mathematischen Mitteln arbeitet.

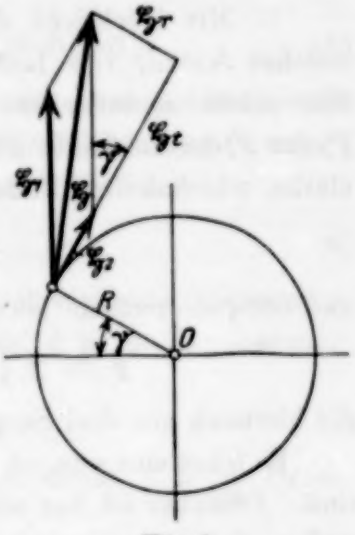


Fig. 1.

Um auf möglichst bequem zu übersehende Verhältnisse zu kommen, werde folgende Annahme gemacht (Fig. 1).

Ein kreiszylindrischer Leiter von beliebiger Länge sei so angeordnet, daß seine Projektion auf die Ebene der Zeichnung durch den Kreis mit dem Mittelpunkt 0 und dem Halbmesser R dargestellt werde. In ihm fließe ein zeitlicher unveränderlicher Strom mit der Intensität $\mathfrak{J}$ und der gleichmäßig über den Leiterquerschnitt verteilten Dichte $\mathfrak{i} = \frac{\mathfrak{J}}{R^2\pi}$. Der Strom trete von vorn in die Zeichnungsebene hinein, so daß sein Feld

[1]) Siemens, Die Herleitung des Coulombschen Gesetzes aus den Maxwellschen Spannungen. ZS. f. Phys. **27**, 118 ff., 1924, Nr. 2.

mit der Intensität $\mathfrak{H}_2$ im Sinne des Uhrzeigers wirke. Außerdem bestehe ein „äußeres" Feld von der Intensität $\mathfrak{H}_1$, von dem feststehen soll, daß es in dem vom Leiter erfüllten Raume homogen sei und die Richtung der positiven Ordinatenachse habe. Außerhalb des Leiters sei das Feld auch vorhanden; über seinen dortigen Aufbau sei aber nichts festgelegt.

Beide Felder setzen sich zu einem resultierenden mit der Intensität $\mathfrak{H}$ zusammen, und dies muß der Träger der Kraftwirkungen zwischen dem Leiter und dem äußeren Felde sein. Der Satz von den Maxwellschen Spannungen besagt, daß in einem beliebigen Punkte eines Feldes mit der Feldstärke $\mathfrak{H}$ und der über den ganzen Raum konstant gedachten Permeabilität μ_k [1]) eine spezifische Zugspannung in der Richtung der Feldstärke von der Größe $p_{xx} = \frac{1}{2}\mu_k \mathfrak{H}^2$ und eine spezifische Druckspannung normal dazu von der Größe $p_{xy} = -\frac{1}{2}\mu_k \mathfrak{H}^2$ herrscht. Diese Spannungen sind bezüglich ihres ponderomotorischen Einflusses näher zu untersuchen.

1. Mit Rücksicht darauf, daß es zunächst unbestimmt erscheint, welchen Anteil, vom Leiter aus gesehen, Außenraum und Innenraum an den ponderomotorischen Wirkungen haben, werde versuchsweise ein Punkt P der Leiteroberfläche betrachtet. In diesem herrscht eine Feldstärke, wie aus dem Bilde abzulesen:

$$\mathfrak{H} = \sqrt{\mathfrak{H}_1^2 + \mathfrak{H}_2^2 + 2\,\mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos\gamma}, \tag{1}$$

und dementsprechend ist die Maxwellsche Spannung

$$p = \pm \tfrac{1}{2}\mu_k (\mathfrak{H}_1^2 + \mathfrak{H}_2^2 + 2\,\mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos\gamma), \tag{2}$$

die hiernach aus drei Summanden besteht.

Es fragt sich nun, ob alle drei Summanden ponderomotorisch wirksam sind. Offenbar ist das nicht der Fall: man braucht sich ja nur vorzustellen, daß einmal nur das Feld $\mathfrak{H}_1$ vorhanden, der Leiter also stromlos sei, dann ist die Maxwellsche Spannung

$$p_1 = \pm \tfrac{1}{2}\mu_k \mathfrak{H}_1^2,$$

oder daß nur der stromführende Leiter vorhanden sei, während das Feld $\mathfrak{H}_1$ fehlt, dann ist die Spannung

$$p_2 = \pm \tfrac{1}{2}\mu_k \mathfrak{H}_2^2.$$

---

[1]) μ_0 absolute Permeabilität des Äthers, μ_k desgleichen des Mediums k, $\mu = \frac{\mu_k}{\mu_0}$ spezifische Permeabilität, μ_0 und μ_k sind dimensionierte Größen, μ eine dimensionslose Zahl.

In beiden Fällen kann von einer ponderomotorischen Wirkung keine Rede sein, das Hinzufügen dieser Summanden ändert also an der betrachteten Wirkung nichts. Es verbleibt als ponderomotorisch wirksame Spannung also nur der dritte Summand:

$$p_3 = \pm \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos \gamma. \tag{3}$$

2. Es entsteht nunmehr die Frage nach der Richtung dieser Spannung, die aus Gleichung (3) noch nicht hervorgeht. Man erkennt sie aber leicht, wenn man (s. Figur) die beliebig gerichtete Feldstärke $\mathfrak{H}$ in je eine radiale und tangentiale Komponente, bezogen auf den Kreis mit dem Mittelpunkt 0 zerlegt. Die radiale Komponente ist $\mathfrak{H}_r = \mathfrak{H}_1 \sin \gamma$ und die sich daraus ergebenden Zug- und Druckspannungen

$$p_R = \pm \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1^2 \sin^2 \gamma. \tag{4}$$

Die tangentiale Komponente ist $\mathfrak{H}_t = \mathfrak{H}_2 + \mathfrak{H}_1 \cos \gamma$, und die daraus sich ergebenden Spannungen

$$p_T = \pm \tfrac{1}{2} \mu_k (\mathfrak{H}_2^2 + \mathfrak{H}_1^2 \cos^2 \gamma + 2 \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos \gamma). \tag{5}$$

Für diese Spannungen gilt dasselbe, was bereits unter 1. festgestellt worden war; nur diejenigen Glieder, die beide Einzelfeldstärken $\mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{H}_2$ als Produkt enthalten, sind wirksam. In diesem Falle ist das

$$p_T = \pm \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos \gamma, \tag{6}$$

ist also identisch mit dem vorher für die überhaupt wirksame Spannung p_3 Gefundenen. Diese hat daher als positive Größe, d. h. als Zugspannung, den Wert

$$p_{Tt} = + \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos \gamma \tag{7}$$

und die Richtung der Tangente, und als negative Größe, d. h. als Druckspannung, den Wert

$$p_{Tr} = - \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos \gamma \tag{8}$$

und die Richtung des Radius.

3. Wäre diese Spannung über den ganzen Raum bzw. in der betrachteten Ebene konstant, so könnte sie niemals eine ponderomotorische Wirkung ausüben, ähnlich wie ein gleichmäßig in einem Gefäß verteilter Flüssigkeits- oder Gasdruck auf dieses nicht bewegend wirken kann. Einen derartigen Einfluß können immer nur Unterschiede in der Druckspannung ausüben. Um diese in vorliegendem Falle festzustellen, werde ein sehr kurzes Stück des Leiters, also eine dünne Scheibe, deren Grundfläche der betrachtete Kreis und deren Stärke einer sehr kleinen Längeneinheit gleich sei, betrachtet, und aus ihr eine sehr kleine Fläche

herausgegriffen normal zur Zeichnungsebene und normal zu einem Radius r, der mit der Abszissenachse den Winkel γ bilde. Die Projektion dieser Fläche auf die Ebene der Zeichnung ist die sehr kleine Strecke von der Länge $r\,d\gamma$, und die in ihr herrschende, radial gerichtete Druckspannung:

$$p_{Tr} = \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos\gamma = \mu_k \mathfrak{H}_1 \frac{r^2 \pi \mathfrak{i}}{2 r \pi} \cos\gamma = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 r \mathfrak{i} \cos\gamma. \qquad (9)$$

Das negative Vorzeichen ist hier fallen gelassen, da es in Gleichung (8) nur zur Charakterisierung der Spannung als Druckspannung eingeführt worden war.

Die Spannungsänderung an der betrachteten Stelle muß dann sein:

$$\vartheta_{Tr} = \frac{d}{dr}(p_{Tr}) = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{i} \cos\gamma, \qquad (10)$$

also nach den gemachten Annahmen eine Konstante, und zwar positiv mit wachsendem r. Die Druckspannung p_{Tr} wächst hiernach, im Kreismittelpunkt mit Null anfangend, proportional r, und es fragt sich, ob dies Anwachsen unbegrenzt weitergeht. Offenbar ist das nicht der Fall: man braucht nur über die Grenze zwischen „Innen"- und „Außenraum" hinauszugehen und zunächst einmal anzunehmen, daß $\mathfrak{H}_1$ dort den gleichen Wert habe wie im Innenraum, dann ist dort

$$p_{Tr} = \mu_k \mathfrak{H}_1 \frac{R^2 \pi \mathfrak{i}}{2 r \pi} \cos\gamma = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \frac{R^2 \mathfrak{i}}{r} \cos\gamma \qquad (11)$$

und

$$\frac{d}{dr}(p_{Tr}) = -\tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \frac{R^2 \mathfrak{i}}{r^2} \cos\gamma. \qquad (12)$$

Die Spannungsänderung erleidet also beim Passieren der Grenzfläche einen Sprung, indem sie zugleich ihr Vorzeichen wechselt, und die Druckspannung selbst findet hier ihr Maximum.

Integriert man sämtliche Spannungsänderungen vom Kreismittelpunkt bis zur Grenzfläche, also über den Halbmesser, so ergibt sich

$$\Theta_{Tr} = \int_0^R \vartheta_{Tr} dr = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{i} R \cos\gamma \qquad (13)$$

als gesamte radial in der Grenzfläche wirkende Druckspannung. Hiernach ist die Leiteroberfläche diejenige Fläche, in der die zum Innen- bzw. Außenraum zugehörigen Spannungsänderungen mit entgegengesetzten Vorzeichen aufeinandertreffen, also auch diejenige, in der die aus den

Spannungsänderungen resultierenden Kräfte jeweils aufeinander wirken, und da sie gleichzeitig geometrisch Innen- und Außenraum scheidet, so können diese Kräfte so angesehen werden, als ob sie mit den beiden Räumen, d. h. dem Leiter und seiner durch das Feld $\mathfrak{H}_1$ fixierten Umgebung, verbunden seien. Im Gleichgewichtszustand müssen sie entgegengesetzt gleich sein.

Eine entsprechende Betrachtung gilt für die tangential wirkende Zugspannung. Sie ist ebenfalls innerhalb des Leiters

$$p_{Tt} = \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{H}_2 \cos\gamma = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 r\, \mathrm{i} \cos\gamma. \tag{14}$$

Die Spannungsänderung ergibt sich aus der Differentiation nach der (tangentialen) Richtung der Spannung:

$$\vartheta_{Tt} = \frac{1}{r} \frac{d}{d\gamma} (p_{Tt}) = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathrm{i} \sin\gamma. \tag{15}$$

Will man wieder wie oben die Gesamtwirkung auf die Grenzfläche beziehen, so hat man über den Halbmesser zu integrieren:

$$\Theta_{Tt} = \int_0^R \vartheta_{Tt}\, dr = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathrm{i} R \sin\gamma. \tag{16}$$

4. Hiernach kann man sich den Gesamteinfluß der ponderomotorischen Kräfte zwischen dem umgebenden Raum und dem betrachteten Leiterquerschnitt so vorstellen, als ob nur Spannungen in der Leiteroberfläche, der vorher erwähnten „Grenzfläche", vorhanden seien, nämlich eine radial wirkende Druckspannung

$$\Theta_{Tr} = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathrm{i} R \cos\gamma$$

und eine tangential wirkende Zugspannung

$$\Theta_{Tt} = \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathrm{i} R \sin\gamma.$$

Diese Spannungen sind über die Grenzfläche zu integrieren, um die gesamte ponderomotorische Kraft auf die Grenzfläche und damit den Leiter selbst zu erhalten.

Zur bequemeren Integration werden beide Spannungen in je eine Komponente normal und parallel zur Feldstärke $\mathfrak{H}_1$, d. h. zur Ordinatenachse zerlegt:

$$\left.\begin{aligned} \Theta_{Trx} &= \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathrm{i} R \cos^2\gamma, \\ \Theta_{Try} &= \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathrm{i} R \cos\gamma \sin\gamma, \\ \Theta_{Ttx} &= \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathrm{i} R \sin^2\gamma, \\ \Theta_{Tty} &= \tfrac{1}{2} \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathrm{i} R \sin\gamma \cos\gamma \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

und einzeln integriert. Die Einzelintegrationen ergeben:

$$\left.\begin{aligned} P_{Trx} &= \int_0^{2\pi} \Theta_{Trx} R\, d\gamma = \tfrac{1}{2}\,\mu_k \mathfrak{H}_1\, \mathfrak{i}\, R^2 \int_0^{2\pi} \cos^2\gamma\, d\gamma, \\ P_{Try} &= \int_0^{2\pi} \Theta_{Try} R\, d\gamma = \tfrac{1}{2}\,\mu_k \mathfrak{H}_1\, \mathfrak{i}\, R^2 \int_0^{2\pi} \cos\gamma \sin\gamma\, d\gamma, \\ P_{Ttx} &= \int_0^{2\pi} \Theta_{Ttx} R\, d\gamma = \tfrac{1}{2}\,\mu_k \mathfrak{H}_1\, \mathfrak{i}\, R^2 \int_0^{2\pi} \sin^2\gamma\, d\gamma, \\ P_{Tty} &= \int_0^{2\pi} \Theta_{Tty} R\, d\gamma = \tfrac{1}{2}\,\mu_k \mathfrak{H}_1\, \mathfrak{i}\, R^2 \int_0^{2\pi} \sin\gamma \cos\gamma\, d\gamma. \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Nun ist

$$\int_0^{2\pi} \cos^2\gamma\, d\gamma = \left[\tfrac{1}{4}\sin 2\gamma + \tfrac{1}{2}\gamma\right]_0^{2\pi} = \pi,$$

$$\int_0^{2\pi} \sin^2\gamma\, d\gamma = \left[-\tfrac{1}{4}\sin 2\gamma + \tfrac{1}{2}\gamma\right]_0^{2\pi} = \pi,$$

$$\int_0^{2\pi} \cos\gamma \sin\gamma\, d\gamma = \int_0^{2\pi} \sin\gamma \cos\gamma\, d\gamma = \left[\tfrac{1}{2}\sin^2\gamma\right]_0^{2\pi} = 0.$$

Also sind

$$\left.\begin{aligned} P_{Trx} &= \tfrac{1}{2}\,\mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{J}, \\ P_{Try} &= P_{Tty} = 0, \\ P_{Ttx} &= \tfrac{1}{2}\,\mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{J}. \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

Die gesamte ponderomotorische Kraft auf das Leiterstück wirkt also in der Richtung der Normalen zur Feldstärke $\mathfrak{H}_1$, man kann sie sich je zur Hälfte aus einer Druck- und einer Zugspannung in der Oberfläche des Leiters zusammengesetzt denken, und sie ergibt auf die Längeneinheit des Leiters einen Wert von

$$P_{Tx} = \mu_k \mathfrak{H}_1 \mathfrak{J}. \qquad (20)$$

Das positive Vorzeichen des Ausdrucks besagt, daß die auf den Leiter ponderomotorisch wirkende Kraft unter den gemachten Annahmen die Richtung der positiven Abszissenachse hat. Da $\mathfrak{H}_1$ sowohl wie $\mathfrak{J}$ gerichtete Größen sind, so wird P_{Tx} negativ, sobald e i n e von diesen beiden ihre Richtung, d. h. ihr Vorzeichen ändert.

Das Resultat gilt zunächst nur für den vorausgesetzten kreiszylindrischen Leiter. Da man sich aber jeden zylindrischen Leiter in eine sehr große Zahl von kleinen Kreiszylindern zerlegt denken kann, so ist es auch für Leiter von beliebig geformtem Querschnitt gültig unter der Voraussetzung, daß die gesamte, gleichmäßig verteilte Stromstärke der Summe der Einzelstromstärken in diesen Elementarzylindern entspricht.

Versuche über die Absorption der Höhenstrahlung im Wasser.

Von **L. Myssowsky** und **L. Tuwim** in Leningrad.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Oktober 1925.)

Im Sommer 1925 wurden Messungen der durchdringenden Strahlung an einer 19 m tiefen Stelle des Onegasees angestellt und die Abnahme der Strahlungsintensität bis 10 m Tiefe verfolgt. Aus den für fünf Tiefen gewonnenen Stromwerten erhält man eine Kurve, die nach Abzug eines konstanten Gliedes mit einer einfachen Exponentialkurve innerhalb 2 Proz. Versuchsfehler übereinstimmt. Der Absorptionskoeffizient, ermittelt aus dieser Kurve, ist 10 bis 11 mal kleiner als für γ-Strahlen des RaC.

Wie bekannt, wurde die Höhenstrahlung während der Ballonfahrten von Hess[1]) und Kolhörster[2]) (1911 bis 1914) entdeckt und schon damals aus dem Höhenverlauf der Strahlung ihre große Härte erkannt; es wurde sogar ein bestimmter Wert für den Absorptionskoeffizienten angegeben[3]), nämlich $5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ für Wasser.

Jedoch die ersten zuverlässigen[4]) Absorptionsversuche wurden erst 1923 angestellt. Im Frühling dieses Jahres arbeitete Kolhörster auf Seen bei 6 und 12 m Tiefe[5]). Sein Meßgerät wurde bis 4,4 und 5,0 m versenkt. Er erhielt dabei für μ_{H_2O} den Wert $2 \cdot 10^{-3}$. Im Sommer 1923 wurde dann von Kolhörster in einem Alpengletscher 3500 m über dem Meeresniveau der Absorptionskoeffizient in Eis bestimmt, wobei die größte Dicke der Abschirmung über 15 m betrug[6]); μ_{H_2O} ergab sich gleich $2{,}7 \cdot 10^{-3}$.

Dagegen konnte Millikan[7]) im Herbst 1923 auf dem Gipfel des 4300 m hohen Pikes Peak keine relative Änderung der durch einen Schneesturm hervorgerufenen Strahlungsabnahme bemerken, als er seinen Apparat mit 5 cm Blei umgab. Außerdem wurde dort in besonderen

---

[1]) Phys. ZS. **14**, 610, 1913.

[2]) Abh. d. Naturf. Ges. Halle (N. F). Nr. 4, 1914, Kolhörster, Wigand, Stoye.

[3]) v. Schweidler, Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 411.

[4]) Siehe z. B. Phys. ZS. **25**, 445, 1924.

[5]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1923, S. 366.

[6]) Ebenda.

[7]) Nature, 26. Juli 1924, S. 142. „Atoms and Ethereal Radiations".

Messungen ein Wert für den Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung von der Größenordnung gewöhnlicher γ-Strahlen radioaktiven Ursprungs gefunden.

Wie aus dieser kurzen Übersicht folgt, können wir zurzeit noch keine klare Vorstellung über die Härte der Höhenstrahlung erhalten, und deshalb scheint es uns, daß weitere in verschiedener Weise angestellte Absorptionsversuche erwünscht seien.

Bei solchen Versuchen, die heutzutage fast ausschließlich im Freien bei stark veränderlichen Verhältnissen ausgeführt werden müssen, sind a priori zahlreiche Fehlerquellen möglich, auf deren Erkennung und Beseitigung bei quantitativen Messungen größtes Gewicht gelegt werden muß. Im Zusammenhang damit seien einige Vorteile, die der Gebrauch des Wassers bei Absorptionsversuchen mit Höhenstrahlung mit sich bringt, hervorgehoben: die dabei vorkommenden Längen sind genügend groß im Vergleich mit den Dimensionen des Elektroskops, um Fehler bei ihrer Abmessung vernachlässigen zu können; im Gegenteil zu Blei und Eis[1]) sind bei Wasser Unregelmäßigkeiten der Dichte bei beliebiger Dicke der Abschirmung unmöglich.

Das benutzte Elektroskop Nr. 5050 war nach Kolhörster von der Firma Günther & Tegetmeyer verfertigt[2]). Das einzige, woran wir erinnern wollen, ist die Befestigung des Fadensystems, welches in diesem Apparat unmittelbar am Tubus des Mikroskops angebracht ist, so daß „die stärksten Biegungen" der Wände ohne Einfluß auf die Angaben sein müssen. Bei den Proben mit einem schwachen Radiumpräparat stellte sich heraus, daß unser Elektroskop zweier Empfindlichkeiten fähig ist, wobei der Übergang sprungweise und immer infolge eines Stoßes geschieht. Das Verhältnis der beiden Empfindlichkeiten hat sich unter allen Umständen als gleich erwiesen, nämlich gleich $1{,}40 \pm 0{,}02$. Analoge Versuche mit geneigtem Instrument ergaben, daß wegen der geringen Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Neigung (bei 90^0 Neigung ändert sich die Empfindlichkeit um 5 Proz.) auf dem See immer richtige Resultate erhalten werden können, wenn man jedesmal an beiden Fäden abliest.

Dabei lassen sich Veränderungen der Neigung als Unregelmäßigkeiten ganz bestimmter Art [scheinbare Änderungen des wahren Geschwindigkeitsverhältnisses $(+ 1{,}03)$ in der Bewegung der einzelnen Fäden]

---

[1]) Siehe z. B. Anm. 5, S. 299.

[2]) Die ausführliche Beschreibung s. ZS. f. Instrkde. **44**, 347, 1924.

leicht erkennen, und dabei mögliche Täuschungen in den Stromangaben restlos ausschalten [1]).

Endlich seien noch unsere Untersuchungen über die Abhängigkeit der Angaben des Elektroskops von der Temperatur [z. B. infolge Isolationsstörungen [2])] erwähnt. Das Instrument wurde im Laboratorium 1. von einer Salzeismischung umgeben, $t = -18^0$ C; 2. in Wasser mit Eis gesenkt, $t = +4^0$ C; 3. in Wasser von Zimmertemperatur, $t = +21^0$ C. In allen Fällen waren die Angaben innerhalb 2 Proz. dieselben, eine Abweichung, deren Größe durch Versuchsfehler erklärbar ist.

Die Messungen der durchdringenden Strahlung am Onegasee fanden während drei Tagen Ende Juli 1925 im Golf von Petrosawodsk, $^1/_2$ km nördlich von der Insel Loy und etwa ebenso weit vom Ufer entfernt, statt. Die Seetiefe an diesem Ort betrug $19 \pm {}^1/_2$ m. Diese für unsere Versuche sehr geeignete Stelle wurde uns von der Onegaexpedition des Hydrologischen Instituts in Leningrad angegeben. Das Wetter war uns nicht günstig, so daß viele Messungen nach 50′ bis 1h 20′ abgebrochen werden mußten. Da aber alle ruhigen Augenblicke ausgenutzt wurden, gelang es uns, außer kürzeren Messungen, das Instrument ununterbrochen in jeder Tiefe 2 Stunden zu halten. Die Versenkung geschah von einem verankerten Fischerboot aus mit Hilfe eines Seils; ein passendes Gegengewicht, am unteren Deckel des Elektroskops mittels eines anderen 7 m langen Seils ein für allemal befestigt, bürgte dafür, daß das Instrument bei allen Versenkungen dieselbe, dabei fast unmerkliche Neigung behielt.

Um der größeren Genauigkeit willen lasen wir fast bei allen Versenkungen beide, und zwar einige Male in kurzen Zeitintervallen vor und nach jeder Versenkung ab. Die Dauer des Senkens und Hebens des Apparats wurde für jede Tiefe mit einer Stoppuhr bestimmt: die Verweilzeit des Apparates über Wasser (Auf- und Absetzen der Kappen) zwischen sukzessiven Ablesungen betrug höchstens 3′ 20″; die Geschwindigkeit der Bewegung im Wasser im Mittel 23 cm/sec. Eine entsprechende

---

[1]) Bei der Neigung erfahren die Fäden eine vom Potential unabhängige Translation, begleitet von einer geringen relativen Verschiebung, welche eine experimentell gefundene Funktion $f(s)$ der Translation s ist; die wirklichen Geschwindigkeiten sind v und 1,03 v. Wir haben zwei Paare Ablesungen bei verschiedenen Neigungen: (a, b), (c, d) ausgeführt. Aus den Gleichungen

$$c = a - v - s + f(s); \quad d = b - 1{,}03\, v + s$$

sind s und v leicht zu bestimmen.

[2]) Phys. Rev. **16**, 349, 1920.

Korrektur wurde eingeführt. Die Tiefen wurden vor und nach jeder Versenkung am Seile gemessen, wobei die Unterschiede höchstens 4 cm betrugen. Die Temperatur schwankte nach den Messungen des Hydrologischen Instituts zwischen $+ 20^0$ C an der Oberfläche und $+ 6^0$ C in der Tiefe.

Nach dem über die beiden Empfindlichkeiten Gesagten können, während der Apparat versenkt ist, keine Empfindlichkeitsänderungen vorkommen, obgleich, selbstverständlich, bei verschiedenen Messungen die Möglichkeit verschiedener Empfindlichkeiten immer im Auge behalten werden muß. So stellte sich heraus, und zwar wegen des großen Unterschiedes zwischen den beiden Empfindlichkeiten eindeutig, daß an den drei Tagen bei allen Versenkungen das Instrument mit derselben Empfindlichkeit, und zwar der größeren, arbeitete, der Oberflächenwert dagegen bei beiden Empfindlichkeiten gewonnen wurde, wobei die zwei Reihen Messungen in Volt vollständig übereinstimmten.

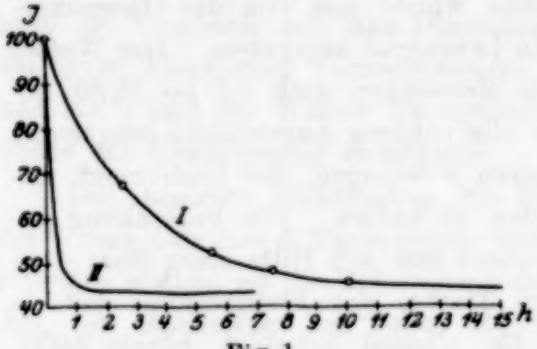


Fig. 1.

Die Resultate unserer Versuche sind in der Tabelle enthalten und in der Zeichnung abgebildet. Auf der Abszissenachse sind die Tiefen h in Meter aufgetragen, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Stromstärken J in willkürlichen Einheiten. Die Angaben der Tabelle sind durch die Kurve 1 verbunden. Die Vergleichskurve 2 ist in der Annahme gezeichnet, daß die gesamte durchdringende Strahlung über dem See aus γ-Strahlen Ra C und Th D ($\mu_{H_2O} = 3{,}6 \cdot 10^{-2}$) besteht.

Die Messungsergebnisse.
(Onegasee, 30. Juli bis 1. August 1925.)

h	J	
0	100	
2,50	67	
5,50	53	$\pm$ 1.
7,50	48	
10,00	46	

Es stellte sich heraus, daß alle von uns gemessenen Stromstärken und Tiefen der Gleichung $Y = J_\infty + (J_0 - J_\infty)\, e^{-\mu x}$ genügen, wo

$Y = J, x = 100\,h$ ist, wobei $J_\infty = 44 \pm 1$, $\mu_{H_2O} = (3{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ angenommen wird.

Die erhaltene Kurve 1 ist am leichtesten durch die harte Ätherstrahlung erklärbar. Es bleibt aber immer die Möglichkeit, den Verlauf dieser Kurve auch als Resultat der Wirkung der sekundären Strahlen Swannscher[1]) Elektronen zu interpretieren. Absorptionsversuche können unserer Meinung nach keine bestimmte Antwort auf die Frage geben, ob sich der gemessene Absorptionskoeffizient auf die Äther- oder auf die Korpuskularstrahlung bezieht. Dazu eignen sich nur Versuche, bei denen der Unterschied zwischen den beiden Strahlungsarten klar hervortritt. Einige solcher Versuche sind jetzt in Vorbereitung.

Zum Schluß sprechen wir den wissenschaftlichen Mitarbeitern des Hydrologischen Instituts in Leningrad, Herrn W. Davydoff für die Angabe des Ortes und Herrn W. Matweieff für die Hilfe bei der Organisation der Beobachtungen, unseren innigsten Dank aus.

Leningrad, Radiuminst. d. Akad. d. Wissensch., 16. Okt. 1925.

---

[1]) Phil. Mag. (6) **47**, 306—319, 1924; Journ. Frankl. Inst. **188**, 603—604, 1919.

Zur Frage der Beziehung zwischen der chemischen Konstanten und den kritischen Größen von Normalflüssigkeiten.

Von **W. A. Holzschmidt** in Iwanowo-Wosnesensk (Rußland).

(Eingegangen am 13. November 1925.)

Die Gleichung von van der Waals $\frac{\lambda}{T_k} = \Phi(\tau)$, wo λ die molekulare Verdampfungswärme bei der reduzierten Temperatur $\tau = \frac{T}{T_k}$, T_k die kritische Temperatur, Φ eine Funktion, die für alle nicht assoziierten Flüssigkeiten gleich ist, bedeuten, führt zu folgenden Sätzen. — Die Differenz der Molekularwärmen des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit ist für alle Normalflüssigkeiten bei $T = 0$ konstant (4). Die chemische Konstante C wird durch die Formel $C = x - \frac{b}{R} \lg T_k + \lg p_k$ (6) ausgedrückt, wo x und b universelle Konstanten sind. — Auf Grund experimenteller Daten ist $x \sim 6{,}2$. b stellt die Differenz der Wärmen des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit bei $T = 0$ dar. Der annähernde Wert von $\frac{b}{R} = 1{,}75$. — Berechnungen nach Formel (6) ergeben Werte, die im guten Einklange mit den „konventionalen chemischen Konstanten“ von Nernst stehen.

Wenn man in der van der Waalsschen Gleichung

$$\lg \frac{p}{p_k} = a\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)$$

a als eine universelle Konstante annimmt, die weder von der Temperatur noch von dem Stoffe abhängt, so ergibt sich eine einfache Beziehung zwischen der chemischen Konstante und dem kritischen Drucke:

$$\text{chem. Konstante} = a + \lg p_k.$$

Wie aber aus den Angaben von Nernst[1]) und Cederberg[2]) zu ersehen ist, ändert sich a mit der Temperatur und mit dem Stoffe.

---

[1]) W. Nernst, Theoret. Chem., 7. Aufl., S. 235.

[2]) J. Cederberg, Die thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten, Berlin 1916, S. 18.

Infolge Unstimmigkeiten zwischen der van der Waalsschen Gleichung und dem Experiment stellte Nernst[1]) eine andere Gleichung für die Spannung gesättigten Dampfes auf:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 1{,}75 \ln T - \frac{\varepsilon}{R} T + \text{const},$$

die, gestützt auf die empirische Formel

$$\lambda = (\lambda_0 + 3{,}5\, T - \varepsilon\, T^2)\left(1 - \frac{p}{p_k}\right)$$

und auf die Gleichung:

$$p\,(v - v') = RT\left(1 - \frac{p}{p_k}\right),$$

abgeleitet wird.

Durch Anwendung der Nernstschen Gleichung, die für große Temperaturintervalle zufriedenstellende Resultate liefert, ist man imstande, die chemische Konstante sowie die Größen λ_0 und ε zu berechnen.

Die letzteren können auch aus der Formel für die Verdampfungswärme erhalten werden.

Das Nernstsche Verfahren der Berechnung der chemischen Konstante stellt aber keine Verbindung zwischen ihr und den kritischen Größen her. Indessen kann man wohl annehmen, daß, insofern die kritischen Größen eine Funktion der drei für die Substanz charakteristischen Konstanten sind, die chemische Konstante, die letzten Endes von ihnen abhängig ist, mit der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck in Verbindung stehen muß.

Cederberg[2]) hat versucht, einen solchen Zusammenhang herzustellen. Seinen Ausführungen liegt die Annahme zugrunde, daß in der Gleichung:

$$\lg \frac{p}{p_k} = F\left(\frac{T}{T_k}\right)$$

die Funktion F eine beliebige Gestalt haben kann, nur darf sie keine von der Temperatur unabhängigen Glieder enthalten. In solchem Falle wird die chemische Konstante gleich $\lg p_k$. Leider hat diese einfache Beziehung wohl einen praktischen, nicht aber einen theoretischen Wert, da ihr eine Begründung abgeht.

---

[1]) W. Nernst, l. c. S. 236.
[2]) J. Cederberg, l. c. S. 18.

Daß die Cederbergsche Formel für praktische Berechnungen anwendbar ist, was die von diesem Autor[1]) angeführten Beispiele bestätigten, sagt noch durchaus nichts zugunsten ihrer theoretischen Richtigkeit aus.

Nernst[2]) weist darauf hin, daß durch Änderung des Quotienten bei $\lg T$ in der Gleichung für die Dampfspannung etwas andere Werte für die chemische Konstante erhalten werden, die gleich gute Resultate ergeben, insofern, als verschiedene Interpolationsformeln ein und dieselbe Erscheinung wiedergeben können.

Die weiter unten mitgeteilte Ableitung der Beziehung zwischen der chemischen Konstante und den kritischen Größen stützt sich auf die van der Waalssche Theorie der übereinstimmenden Zustände und stellt daher eine spezielle Lösung dieser Frage dar, die nur im Falle nicht assoziierter Flüssigkeiten Anwendung haben kann. Es gibt viele Tatsachen, die nicht zugunsten der Anwendbarkeit der Lehre von den übereinstimmenden Zuständen sprechen, was auch völlig richtig ist, insofern wir diese Theorie für alle Substanzen ohne Ausnahme anwenden werden. Wir müssen aber andere Resultate erwarten, wenn wir uns auf Normalflüssigkeiten beschränken.

Es darf dabei nicht vergessen werden, daß die Abweichungen vom Experiment für verschiedene Folgerungen aus dieser Theorie nicht gleich sind.

Auch spielt dabei der Umstand eine Rolle, daß der betreffende Satz eine reine Folgerung aus der Lehre von den übereinstimmenden Zuständen sein kann, ohne irgendwelche Annahmen über die Struktur der Zustandsgleichung zu machen, abgesehen von den von Meslin[3]) gegebenen; oder aber der Zustandsgleichung kann irgend eine bestimmte Form verliehen werden, wie z. B. die van der Waalssche.

Als Beispiel der Zulässigkeit der Anwendung dieser Theorie der übereinstimmenden Zustände kann man folgendes anführen:

Die Regel von Eötvös, laut welcher der Temperaturquotient der Oberflächenspannung für alle Flüssigkeiten konstant ist, und welche für Normalflüssigkeiten genügend gut durch den Versuch bestätigt wird, ist eine Folgerung der erwähnten Theorie[4]).

---

[1]) J. Cederberg, l. c., 2. Teil.

[2]) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 112.

[3]) W. Nernst, Theoret. Chem. S. 226; C. R. **116**, 135, 1893.

[4]) Derselbe, l. c. S. 297.

Die Trontonsche Regel $\frac{\lambda_s}{T_s} \sim k$, die für k um 21 bis 22 schwankende Werte ergibt, stützt sich einerseits auf Versuchsergebnisse, wonach $\frac{T_s}{T_k} \sim$ const ist, und andererseits auf die Folgerung aus der Theorie der übereinstimmenden Zustände:

$$\frac{\lambda}{T_k} = \Phi(\tau)\,^{1}).$$

Die Nernstsche Formel für die Dampfspannung geht aus der Gleichung $p(v - v') = RT\left(1 - \frac{p}{p_k}\right)$ hervor. Diese Gleichung, die für Fluorbenzol bestätigt ist, gilt nach Nernst[2]) allgemein, dank der Anwendbarkeit der Theorie der übereinstimmenden Zustände. Die Tatsache, daß die Prüfung der Konstanz der Größe a in der van der Waalsschen Gleichung $\lg \frac{p}{p_k} = a\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)$ negative Resultate ergibt, darf nicht als eine nur geringe Anwendungsmöglichkeit der Lehre von den übereinstimmenden Zuständen betrachtet werden, da, wenn die Konstanz von a eine Folge dieser Theorie ist, die Funktion $\lg \frac{p}{p_k} = a\left(1 - \frac{T_k}{T}\right)$ selbst keineswegs mit der Theorie in Verbindung steht, und von van der Waals als eine rein empirische Beziehung gegeben worden ist.

Außerdem hätte man sich bei der Prüfung dieser Funktion auf die Normalflüssigkeiten beschränken müssen, wobei selbst diese empirische Formel nicht allzu schlechte Resultate liefert. So z. B. gehören von den von Nernst[3]) gegebenen elf Kurven die zwei eng aneinanderliegenden dem Fluorbenzol und dem Äther an. Die anderen Flüssigkeiten sind entweder assoziiert oder zu wenig untersucht, um etwas Bestimmtes über ihre Assoziationsfähigkeit aussagen zu können.

Die angeführten Betrachtungen lassen den Schluß zu, daß die Anwendung der Theorie von den übereinstimmenden Zuständen zur Lösung von Fragen nicht assoziierter Flüssigkeiten durchaus statthaft ist.

Zur Herstellung einer Verbindung zwischen der chemischen Konstante und den kritischen Größen gehe ich von der Beziehung aus:

$$\frac{\lambda}{T_k} = \Phi(\tau), \qquad (1)$$

---

[1]) Van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes I, S. 147.

[2]) W. Nernst, l. c. S. 236.

[3]) Derselbe, l. c. S. 235.

wo τ die reduzierten und T_k die kritischen Temperaturen, und Φ eine Funktion ist, die für alle Normalflüssigkeiten gleich ist.

Die Funktion $\frac{\lambda}{T_k}$ finden wir in der Gleichung von Clausius-Clapeyron:

$$\lambda = \frac{RT^2}{p}\frac{dp}{dT},$$

wenn wir diese durch Einführung von

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k} \quad \text{und} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\partial p}{\partial \pi}\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\frac{\partial \tau}{\partial T}$$

umgestalten, wo

$$\frac{\partial p}{\partial \pi} = p_k \frac{\partial \tau}{\partial T} = \frac{1}{T_k}.$$

Wir erhalten dann:

$$\frac{\lambda}{T_k} = \frac{R\tau^2}{\pi}\frac{d\pi}{d\tau} \quad \text{oder} \quad d\ln\pi = \left(\frac{\lambda}{T_k}\right)\frac{d\tau}{R\tau^2} = \frac{\Phi(\tau)}{R\tau^2}d\tau. \tag{2}$$

Die Funktion $\Phi(\tau)$ zerlegen wir in eine unendliche Reihe:

$$\Phi(\tau) = a + b\tau + c\tau^2 + \cdots, \tag{3}$$

wo $a, b, c, \ldots$ universelle Konstante sind.

Durch Einsetzen für $\Phi(\tau)$ und τ:

$$\frac{\lambda}{T_k} = \Phi(\tau), \quad \frac{T}{T_k} = \tau,$$

bekommen wir:

$$\lambda = aT_k + bT + \left(\frac{c}{T_k}\right)T^2 + \cdots \tag{3a}$$

Aus der erhaltenen Gleichung ist zu ersehen, daß für alle Normalflüssigkeiten die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt durch das Produkt einer universellen Konstanten und der kritischen Temperatur ausgedrückt wird, und die Quotienten bei den zweiten Gliedern (b) der Reihe (3) für alle Flüssigkeiten gleich sind.

Um den physikalischen Sinn der Konstante b zu erhalten, benutzen wir die Gleichung[1]):

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - c,$$

wo C_p die molekulare Dampfwärme bei konstantem Druck, c die Molekularwärme der Flüssigkeit bedeuten.

---

[1]) W. Nernst, l. c. S. 59.

Wenn wir, wie üblich, die Beziehung zwischen Wärme und Temperatur durch folgende Reihen ausdrücken:

$$C_p = \alpha_1 + 2\beta_1 T + 3\gamma_1 T^2 + \cdots R,$$
$$c = \alpha_2 + 2\beta_2 T + 3\gamma_2 T^2 + \cdots,$$

so erhalten wir:

$$\lambda = \lambda_0 + (\alpha_1 - \alpha_2 + R) T + (\beta_1 - \beta_2) T^2 + \cdots$$
$$= a T_k + b T + \left(\frac{c}{T_k}\right) T^2 + \cdots$$

Selbstverständlich ist:

$$a T_k = \lambda_0, \quad b = \alpha_1 - \alpha_2 + R, \quad \frac{c}{T_k} = \beta_1 - \beta_2. \tag{4}$$

Somit führt die Theorie von den übereinstimmenden Zuständen zu dem Satze, daß die Differenz der Molekularwärmen des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkt für alle Stoffe konstant ist. Zu diesem Satze gelangte Nernst zuerst auf Grund eines umfangreichen experimentellen Materials; jetzt ist er auch theoretisch begründet worden.

Durch Einsetzen von (3) für die Funktion $\Phi(\tau)$ in Gleichung (2) und Integration bekommen wir:

$$\ln \pi = -\frac{a}{RT} + \frac{b}{R} \ln \tau + \frac{c}{R} \tau + \cdots x_1,$$

wo x_1 eine Integrationskonstante bedeutet, die ebenfalls wie die Funktion $\Phi(\tau)$ von dem Stoffe unabhängig ist.

Beim Übergang auf gewöhnliche Wärme- und Druckeinheiten p und T folgt dann

$$\ln p = -\frac{a T_k}{RT} + \frac{b}{R} \ln T + \frac{c}{R T_k} T + \cdots$$
$$+ \left[x_1 - \frac{b}{R} \ln T_k + \ln p_k\right]. \tag{5}$$

Ein Vergleich der erhaltenen Formel mit der gewöhnlichen

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{(\alpha_1 - \alpha_2 + R)}{R} \ln T + \frac{\beta_1 - \beta_2}{R} T + \cdots [i + \ln R],$$

ergibt

$$i + \ln R = x_1 - \frac{b}{R} \ln T_k + \ln p_k,$$

und nach Übergang zu den dekadischen Logarithmen:

$$\frac{i + \ln R}{2{,}303} = C = x - \frac{b}{R} \lg T_k + \lg p_k. \tag{6}$$

Somit haben wir in Formel (6) einen Zusammenhang zwischen der chemischen Konstante C und dem kritischen Drucke und der kritischen Temperatur hergestellt.

Es bleibt nur noch übrig, die Größen b und x zu ermitteln, um C für beliebige Normalflüssigkeiten durch die kritischen Größen zu bestimmen.

Eine ideal genaue Bestimmung dieser Größen auf Grund der Gleichung (5) ist unmöglich, da letztere in Form einer unendlichen Reihe vorliegt.

Wenn wir uns aber mit dem dritten Gliede begnügen, so wird die Gleichung (5) mit der von Nernst gegebenen identisch. In solchem Falle ist $\frac{b}{R} = 1{,}75$. Theoretisch kann man $\frac{b}{R}$ gleich 2,5 annehmen, sobald aber die Gleichung (5) durch eine Näherung ersetzt wird, liegt es ganz in der Natur der Sache, daß alle Konstanten ihre Werte um einen kleinen Betrag ändern.

Nernst führt noch einige Gründe an, aus welchen der Wert 1,75 einen Vorzug vor dem theoretischen 2,5 hat [1]).

Die Größe x kann man in solchem Falle auf Grund der Gleichung (6) aus einer oder mehreren chemischen Konstanten von Nernst ermitteln, indem man selbstverständlich von solchen für nicht assoziierte Flüssigkeiten ausgeht.

In der Tabelle chemischer Konstanten von Nernst [2]) sind drei Normalflüssigkeiten: Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, mit den Konstanten gleich 3,0 bzw. 3,2 bzw. 3,1 enthalten. Von diesen Werten ausgehend, finden wir für x die Werte 6,13 bzw. 6,24 und 6,25. Ich nehme den mittleren Wert und begnüge mich mit der ersten Dezimale $x = 6{,}2$.

Der endgültige Ausdruck für die chemische Konstante irgend einer Normalflüssigkeit ist dann

$$C = 6{,}2 - 1{,}75 \lg T_k + \lg p_k. \qquad (7)$$

Die Tabelle 1 enthält die für die nach Formel (7) sowie die nach der angenäherten Nernstschen Gleichung

$$C = 0{,}14 \frac{\lambda_s}{T_s}$$

berechneten Werte.

---

[1]) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 109.

[2]) Derselbe, l. c. S. 112.

Tabelle 1.

	$C_6H_5CH_3$	$(CH_3)_2CO$	$CHCl_3$	C_6H_6 [1]	$(C_2H_5)_2O$ [1]
λ_s	7990	7270	7080	$\frac{\lambda_s}{T_s}$	$\frac{\lambda_s}{T_s}$
T_s	383,5	329,4	334,3	= 21,2	= 21,1
T_k	593,7	505,9	536	561,6	466,9
p_k	41,6	52,2	53,8	47,9	35,6
ber. n. Nernst $C = 0{,}14\,\frac{\lambda_s}{T_s}$	3,1	3,1	3,0	3,0	2,9
ber. n. Formel (7)	3,2	3,2	3,2	3,1	3,1

	C_6H_5F	CCl_4	$C_6H_5C_2H_5$	$CH_3COOC_2H_5$	$C_6H_5NH_2$ [1]
λ_s	7628	7100	8140	7782	$\frac{\lambda_s}{T_s}$
T_s	358,3	349,8	408,7	350,3	= 23,0
T_k	559,6	556,2	619,4	523,2	698,7
p_k	44,6	45,0	38,1	38,0	52,3
ber. n. Nernst $C = 0{,}14\,\frac{\lambda_s}{T_s}$	2,9	2,8	2,8	3,1	3,2
ber. n. Formel (7)	3,0	3,0	2,9	3,0	2,9

Die Abweichungen zwischen den Werten beider Spalten liegen in den Grenzen derselben Genauigkeit, welche die nach der Nernstschen Formel berechneten Konstanten haben. So gibt z. B. Nernst für CCl_4 den Wert 3,1 an. In der Tabelle 1 finden wir 2,8, berechnet für $\lambda_s = 7100$ und $T_s = 349{,}8$.

In der Tabelle 2 sind die Werte für $a = \frac{\lambda_0}{T_k}$ und $-c = \varepsilon T_k$ angeführt. Diese Beziehungen sind durch die Gleichung (4) gegeben. Für Benzol habe ich die Werte λ_0 und ε der Arbeit Barkers [2]) entnommen; für $CHCl_3$ und CCl_4 berechnete ich λ_0 und ε aus den Dampfspannungen, indem für die chemischen Konstanten die Werte 3,2 bzw. 3,1 genommen wurden. Die Werte für NH_3 und CO_2 wurden Brill und Falk entnommen [3]).

[1]) Nach Nernst, Theoret. Chem., S. 294.

[2]) Barker, ZS. f. phys. Chem. **71**, 237, 1910.

[3]) K. Jellinek, Physikalische Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen, S. 77—79.

Tabelle 2.

	$CHCl_3$	C_6H_6	CCl_4	NH_3	CO_2
λ_0	8917	9120	9116	6580	4970
ε	0,02406	0,0228	0,02395	0,02785	0,03239
$a = \frac{\lambda_0}{T_k}$ . .	16,6	16,2	16,4	16,2	16,3
$-c = \varepsilon T_k$	12,9	12,5	13,3	11,3	9,8

Aus den Zahlen der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die Konstanz der Größe a sogar für NH_3 und CO_2 besteht, für welche die Formel (7) bedeutende Abweichungen liefert.

Iwanowo-Wosnesensk (Rußland), Polytechn. Inst., Nov. 1925.

Über einige Gesetzmäßigkeiten für die Molekularwärmen nicht-assoziierter Flüssigkeiten und deren Dämpfe.

Von **W. A. Holzschmidt** in Iwanowo-Wosnesensk (Rußland).

(Eingegangen am 13. November 1925.)

Es wird ein Beweis erbracht, daß $c_p - c_v = k$, wo k für alle normalen Flüssigkeiten nur von deren reduzierten Temperaturen abhängt, nicht aber von der Natur der Substanz. — Das gleiche wird für die Differenz der Molekularwärmen der Flüssigkeit c_p und ihres Dampfes C_p bewiesen.

D. Tyrer fand[1]), daß zwischen den Molekularwärmen bei bestimmtem Drucke und Volumen nicht-assoziierter Flüssigkeiten folgende empirische Beziehung bestehe:

$$c_p - c_v \sim k, \quad k = 10, \text{ wenn } T \text{ ungefähr } 0{,}6\ T_k.$$

Als Beispiele führt der erwähnte Autor nicht-assoziierte Flüssigkeiten: Benzol, Chloroform, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und Chlorbenzol an. Drei assoziierte Flüssigkeiten: Wasser, Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff ergeben für k bedeutend kleinere Werte.

Schulze[2]) berechnete $c_p - c_v$ für eine große Anzahl von Flüssigkeiten. Die Normalflüssigkeiten folgen der erwähnten Regel derart gut, daß Schulze den Gedanken aussprach, die Differenz $c_p - c_v$ als ein Kriterium, ob die gegebene Flüssigkeit eine normale sei, zu betrachten.

Eine analoge Beziehung wurde von Konowalow[3]) für die Wärmedifferenz des Dampfes bei einem bestimmten Volumen und der Flüssigkeit bei einem bestimmten Drucke festgestellt:

$$c_p - C_v \sim 14.$$

Soweit mir bekannt, wurde eine theoretische Begründung der Konstanz dieser Größen nicht erbracht, und ich halte es daher nicht für überflüssig, einen Beweis dafür zu liefern, daß die erwähnten Gesetzmäßigkeiten als eine Folgerung der Lehre von van der Waals von den übereinstimmenden Zuständen betrachtet werden muß.

---

[1]) ZS. f. phys. Chem. **87**, 176, 1914.
[2]) Phys. ZS. **26**, 153, 1925.
[3]) ZS. f. phys. Chem. **1**, 39, 1887.

Die Differenz der Molekularwärmen $c_p - c_v$ für Flüssigkeiten wird auf Grund der thermodynamischen Formel [1]) berechnet:

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}.$$

Nach Übergang zu den reduzierten Größen:

$$\tau = \frac{T}{T_k} \quad \pi = \frac{p}{p_k}, \quad \varphi = \frac{v}{v_k}$$

bekommen wir:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial v}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\frac{\partial \tau}{\partial T} = \frac{v_k}{T_k}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_\pi,$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial v}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial \pi}\frac{\partial \pi}{\partial p} = \frac{v_k}{p_k}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \pi}\right)_\tau,$$

woraus folgt:

$$c_p - c_v = -\tau \frac{p_k v_k}{T_k} \frac{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_\pi^2}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \pi}\right)_\tau}. \tag{1}$$

Da aber $\frac{p_k v_k}{T_k}$ für alle normalen Flüssigkeiten gleich ist, und die Größen $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_\pi$ und $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \pi}\right)_\tau$ nur von τ und π und nicht von der Natur des Stoffes abhängen, so muß $c_p - c_v$ bei gleichen τ und π für alle normalen Flüssigkeiten gleich sein.

Um die Konstanz der Differenz $c_p - C_v$ zu beweisen, genügt es, den Beweis der Konstanz von $c_p - C_p$ zu erbringen.

Die Thermodynamik gibt folgende Formel [2]):

$$c_p - C_p = \frac{\lambda}{T} - \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda}{(v_g - v_f)}\left\{\left(\frac{\partial v_g}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_f}{\partial T}\right)_p\right\}, \tag{2}$$

wo λ die molekulare Verdampfungswärme, v_g und v_f molekulare Volumina der dampfförmigen und flüssigen Phasen bedeuten.

Angenommen, es sei $\frac{\lambda}{T_k} = \Phi(\tau)$, wo die Funktion Φ von dem Stoffe unabhängig ist, so erhalten wir:

$$\frac{\lambda}{T} = \frac{\lambda}{T_k}\frac{1}{\tau} = \frac{\Phi(\tau)}{\tau};$$

[1]) M. Planck, Thermodynamik, S. 126.
[2]) M. Planck, l. c., S. 154.

bei gleichen τ ist für alle normalen Flüssigkeiten

$$\lambda = T_k \Phi(\tau).$$

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{\partial \lambda}{\partial \tau}\frac{\partial \tau}{\partial T} = \Phi'(\tau)$$

ist unabhängig von der Substanz,

$$\frac{\lambda}{v_g - v_f}\left\{\left(\frac{\partial v_g}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_f}{\partial T}\right)_p\right\} = \frac{T_k \Phi(\tau)}{v_k(\varphi_g - \varphi_f)}\frac{v_k}{T_k}\left\{\left(\frac{\partial \varphi_g}{\partial \tau}\right)_\pi - \left(\frac{\partial \varphi_f}{\partial \tau}\right)_\pi\right\}$$

unabhängig von der Substanz.

Da alle Glieder auf der rechten Seite der Gleichung (2) keine die Substanz charakterisierenden Größen enthalten, ist die Größe $c_p - C_p$ bei gleichen reduzierten Temperaturen für alle normalen Flüssigkeiten gleich.

Iwanowo-Wosnesensk (Rußland), Polytechn. Inst., Nov. 1925.

Bemerkungen betreffs zweier Publikationen über Energieschwankungen[1]).

Von P. Ehrenfest in Leiden.

(Eingegangen am 25. November 1925.)

Mit freundlicher Genehmigung von Professor F. Zernike teile ich hier eine von ihm an mich gerichtete briefliche Bemerkung mit. Den Lesern meiner Note könnte diese Bemerkung nämlich helfen ein vielleicht richtigeres Bild zu formen über das Verhältnis meiner Note zu einer Untersuchung der Herren Ornstein und Zernike (1919) über denselben Gegenstand, als dies auf Grund von § 1 meiner Note möglich ist.

Herr Zernike schreibt mir: „... Soeben las ich Deine Arbeit in der Zeitschrift für Physik, worin im Beginn die Abhandlung von Ornstein und mir über denselben Gegenstand zitiert wird; aber nur bezüglich der Nicht-Additivität der Entropie. Es ist nicht zu sehen, daß der Verfasser auch den weiteren Inhalt unserer Abhandlung kennt, würde ich beinahe sagen. — Bei aller Würdigung Deiner deutlichen Darlegung — aber ist denn, abgesehen von der ganz besonderen Klarheit der Darstellung, überhaupt irgend etwas Neues darin — irgend etwas, was nicht schon durch Ornstein und mich berechnet war? — Aber darauf kommt es auch nicht soviel an. — Was ich dagegen arg in Deiner Note vermisse, das ist eine ausdrückliche Formulierung, wie etwa die folgende: Die Energieschwankungen der Strahlung geben also kein Argument für oder gegen die Lichtquanten. ...“

[1]) Ornstein u. Zernike, Energiewisselingen der zwarte straling en lichtatomen. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **28**, 280, 1919; P. Ehrenfest, Energieschwankungen im Strahlungsfeld oder Kristallgitter bei Superposition quantisierter Eigenschwingungen. ZS. f. Phys. **34**, 362, 1925.

Zur Quantentheorie der Strahlung.

Von A. Landé in Tübingen.

(Eingegangen am 13. November 1925.)

§ 1. Übergangsscharen. — § 2. Spontane Emission. — § 3. Induzierte Strahlung.

§ 1. Übergangsscharen. Bohr hat mehrfach darauf hingewiesen, daß man den Quantenzuständen eines Atoms eine gewisse Unschärfe zuschreiben muß, weil man die elektrodynamische Reibungskraft der Strahlungsdämpfung bei der Festlegung der stationären Zustände vernachlässigt, um sie erst zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten zu verwenden. Im folgenden sollen nun einige Konsequenzen dieses Gedankens für die Grundpostulate der Bohrschen Theorie gezogen werden.

Nach den Versuchen von Bothe und Geiger, Compton und Simon darf wohl wieder angenommen werden, daß nicht die stationären Zustände, sondern die Übergänge selbst mit Strahlung verknüpft sind. Will man nun nicht kurzerhand alle Erfolge quasiwellentheoretischer und korrespondenzmäßiger Betrachtungen über Bord werfen, so kann eine Milderung der Lichtquantentheorie etwa durch folgende Behauptung versucht werden:

I. Der Übergang zur Zeit $t = 0$ in einem Atom induziert Übergänge in anderen Atomen nicht momentan, sondern mit abklingender Wahrscheinlichkeit auch zu Zeiten $t > 0$ (abgesehen von der Latenszeit).

Wegen der geringen Abklingungszeiten 10^{-7} bis 10^{-8} sec würde ein Unterschied gegenüber zeitlos wirkender Lichtquanten experimentell unmittelbar kaum feststellbar sein.

Die in I. formulierte Annahme kann man etwas weniger präzis ersetzen durch die Behauptung, daß

II. bereits der Emissionsakt eines einzelnen isolierten Atoms zu einer unscharfen d. h. nicht unendlich kohärenzfähigen „Spektrallinie“ führt, deren Breite durch die klassische Dämpfung berechenbar ist.

Bei quasiklassischer Auffassung wird die unscharfe Emission bei ν_0 als eine Schwingung dargestellt, welche sich nach Fourier in eine kontinuierliche Schar rein harmonischer Schwingungen ν auflöst, die den Hauptwert ν_0 umgeben. Jede einzelne dieser harmonischen Komponenten können wir dann einem Übergang zwischen zwei scharf definierten

Zuständen zuordnen, und erhalten als Äquivalent der unscharfen Spektrallinie gemäß I. und II. eine kontinuierliche Schar von Übergängen des einen Atoms, deren Struktur unten näher besprochen wird.

Dieser wie es scheint zwingenden Konsequenz von I. und II., daß die Zustandsänderungen in Übergangsscharen[1]) bestehen, hat man wohl deshalb oft keine Bedeutung zugeschrieben, weil die Schärfe der Spektrallinien eine viel auffallendere Eigenschaft als ihre Unschärfe ist. Die Unschärfe einer Spektrallinie ν_0 erstreckt sich aber in Wirklichkeit nicht nur auf den schmalen Bereich ihrer Halbwertsbreite, sondern, wie die Dispersion, Zerstreuung, Reflexion und Brechung fremden Lichtes $\nu \neq \nu_0$ zeigen, auf ein sehr viel weiteres Gebiet. Abweichungen des Brechungsindex n vom Wert 1 finden sich nämlich in einem sehr weit (eigentlich ∞ weit) gespannten Gebiet um ν_0, das wir Dispersionsbreite nennen wollen; nahe bei ν_0 hat die n-Kurve überdies eine im Vergleich zum übrigen Gebiet unverhältnismäßig große (durch die Dämpfung bestimmte) Erhebung, deren Basis für die Breite der „Spektrallinie" ν_0 maßgebend ist. Dies zeigt aber nur, daß innerhalb der gesamten zugeordneten Übergangsschar der Hauptübergang ΔE_0 und seine unmittelbaren Nachbarn sozusagen zufälligerweise (nämlich wegen des zufällig sehr geringen Betrages der Strahlungsdämpfung) stark bevorzugte Gewichte besitzen, entsprechend der sehr großen Helligkeit der schmalen Spektrallinie ν_0 gegenüber den entfernteren Dunkelstellen ν. Will man aber zu einem Verständnis der Dispersion, Zerstreuung usw. kommen, so muß die Dunkelheit des übrigen Dispersionsgebiets nur als relativ angesehen werden, und die Nebenübergänge ΔE weit ab von ΔE_0 werden von prinzipieller Bedeutung für die Phänomene der Wechselwirkung eines Atoms ν_0 mit fremdem Licht ν.

Auf die Bedeutung der unscharfen Quantelung haben außer Bohr besonders Ehrenfest und Tolman[2]), ferner A. Smekal[3]) hingewiesen,

---

[1]) In dem Ausdruck Übergangsschar liegt eine Konzession an die gewöhnliche Vorstellung, ein „Übergang" vermittele zwischen zwei scharfen „Zuständen". Es sind aber, wie eben Bohr betont, die Zustände gar nicht scharf definiert, und dasselbe gilt dann von den Übergängen. Nur formal kann man den unscharfen Zustand aus „scharfen Zuständen" im üblichen Sinne und den Übergang aus einer Schar von „scharfen Übergängen" entstanden denken. Jedoch hat diese Zerlegung nach der hier vorgeschlagenen Auffassung keinen physikalischen Inhalt, und es wäre konsequenter, statt Übergangsschar wieder einfach Übergang zu sagen.

[2]) Ehrenfest und Tolman, Phys. Rev. **24**, 287—295, 1924. (Weak Quantization.)

[3]) A. Smekal, ZS. f. Phys. **34**, 81, 1925. (Über metastationäre Atom- und Molekülzustände.)

und R. Becker[1]) hat in seiner Quantentheorie der Dispersion Gewichte der Nebenzustände quantitativ angegeben. Der Unterschied zwischen jenen und der vorliegenden Untersuchung besteht aber darin, daß dort die einzelnen Zustandsänderungen eines Atoms als scharfe Übergänge zwischen Nichtquantenzuständen aufgefaßt werden, hier dagegen, entsprechend I. und II., jede Zustandsänderung selbst bereits als ein Kontinuum von scharfen Übergängen, d. h. als Übergangsschar, aufgefaßt wird.

§ 2. Spontane Emission. Um die Übergangsschar, die der unscharfen Spektrallinie eines Atoms zugeordnet ist, näher kennenzulernen, stellen wir die spontane Emission des Atoms dar durch die abklingende Schwingung

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= 0 \text{ für } t<0 \\ \mathfrak{E} &= \mathfrak{E}_0 e^{2\pi t\left(i\nu_0-\frac{1}{\tau_0}\right)} \text{ für } t\geqq 0, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

die man als Repräsentanten der Feldstärke einer realen oder virtuellen gedämpften Strahlungsemission ansehen möge. Die unscharfe Spektrallinie (1) ist nun nach Fourier zusammengesetzt aus einer kontinuierlichen Schar von rein harmonischen Komponenten $\mathfrak{e}_\nu e^{2\pi i\nu t}$ in der Form

$$\mathfrak{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{e}_\nu e^{2\pi i\nu t}\, d\nu,$$

worin sich die Einzelamplituden $\mathfrak{e}_\nu$ berechnen zu

$$\mathfrak{e}_\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{E}\, e^{-2\pi i\nu t}\, dt = \frac{1}{2\pi}\,\mathfrak{E}_0 \frac{1}{i(\nu-\nu_0)+\frac{1}{\tau_0}}. \tag{2}$$

Schreiben wir noch $\mathfrak{e}_\nu$ in der Form $|\mathfrak{e}_\nu| e^{i\delta_\nu}$, so hat für die einzelne harmonische Komponente die Intensität:

$$|\mathfrak{e}_\nu|^2 = \frac{1}{4\pi^2}\,\mathfrak{E}_0^2 \frac{1}{(\nu-\nu_0)^2+\frac{1}{\tau_0^2}}. \tag{3}$$

Ihr relatives Gewicht g_ν ist dann gleich

$$g_\nu = \frac{1}{\pi}\frac{\frac{1}{\tau_0}}{(\nu-\nu_0)^2+\left(\frac{1}{\tau_0}\right)^2}, \quad \text{wobei} \int_0^\infty g_\nu\, d\nu = 1. \tag{3'}$$

Quantentheoretisch entspricht der unscharfen Spektrallinie (1) nach unserer Auffassung eine Übergangsschar eines Atoms, oder im üblichen Sinne

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **27**, 173, 1924. (Über Absorption und Dispersion in Bohrs Quantentheorie.)

eine Schar von scharfen Übergängen ΔE vieler Atome, deren Einzelglieder mit „Gewichten“ an der Schar beteiligt sind, die proportional (3′) sind, wenn dort ν und ν_0 ersetzt werden durch:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}, \quad \nu_0 = \frac{\Delta E_0}{h}. \tag{4}$$

Maximales Gewicht haben dabei diejenigen Nebenübergänge der Schar, die nahe bei dem Hauptübergang ΔE_0 liegen, der zwischen zwei quantentheoretisch ausgezeichneten Zuständen E_0^a und E_0^e vermittelt. Die relativen Gewichte der Nebenübergänge sind nach (3′) wesentlich durch $1/\tau_0$ bestimmt, auch in großer Entfernung von ν_0. Für τ_0 ist, falls das Atom isoliert spontan strahlt, die klassische Abklingungszeit der Strahlungsdämpfung einzusetzen; bei Stoßdämpfung verkürzt sich aber τ_0 wesentlich, und auch die Gewichtsverteilung (3′) wird dann verzerrt.

Obwohl wir damit in den Rahmen der alten Auffassung zurückfallen, wollen wir doch die durch (3) und (4) gegebene Übergangsschar durch folgende Vorstellung fixieren. Das Atom besitzt außer den Quantenenergien E_0 als Hauptwerten noch ein Kontinuum von Nebenwerten E. Dieselben Differenzen ΔJ der Wirkungsgrößen, welche zwei Hauptwerte E_0^a und E_0^e trennen, liegen auch zwischen je zwei anderen Werten E^a und E^e des Kontinuums. Wir können so dem Sprung ΔJ ein ganzes Kontinuum von Wertepaaren E^a und E^e zuordnen, mit konstanten Differenzen $\Delta E = E^a - E^e = \Delta E_0 = E_0^a - E_0^e$ befindet. Gewöhnlich mögen nun, wenn sich das Atom „im Zustand E^a“ befindet, die um E_0^a gruppierten Werte E^a fortwährend unendlich schnell durchlaufen werden mit relativen Verweilzeiten, die ihren Gewichten entsprechen. Analoges gelte, wenn sich das Atom „im Zustand E^e“ befindet. Ein spontaner Übergang ΔJ sei jetzt dadurch gekennzeichnet, daß das Atom die beiden Werte eines der oben beschriebenen Wertepaare E^a und E^e gleichzeitig einnimmt und dann noch das ganze Kontinuum der Wertepaare unendlich schnell durchläuft mit relativen Verweilzeiten, die durch (3′) gemessen sind. Natürlich darf hierin nichts weiter als ein unrationeller Versuch gesehen werden, die Übergangsschar (3′) mit Begriffen der hier gerade aufzugebenden Vorstellung scharf definierter Zustände zu beschreiben.

§ 3. Induzierte Strahlung. Die Wirkung eines spontanen Übergangs des Atoms A auf ein Atom B wird dann halb statistisch, halb kausal in Erscheinung treten. Statistisch insofern, als die in B induzierte Übergangsschar entweder vollständig oder gar nicht zur Ausführung kommt: nur wenn viele Atome B da sind, wird ein gewisser

Prozentsatz vollständiger Übergänge existieren. Kausal insofern, als die Fähigkeit der Übergangsschar A, in B ebenfalls eine Übergangsschar wahrscheinlich zu machen, zeitlich abklingt und im wesentlichen auf die Dämpfungszeit τ_0 von A beschränkt ist. Diese Zeit ist übrigens so kurz ($\approx 10^{-8}$ sec), daß man in den meisten Fällen Koinzidenz von Ursache und Wirkung feststellen wird.

Im einzelnen können wir uns die Wechselwirkung zwischen A und B auch vermittelt denken durch virtuelle Oszillatoren und die von ihnen ausgehende virtuelle Strahlung. Während aber Bohr, Kramers und Slater jedem Quantenzustand von A einen Oszillator ν_0 (bzw. eine diskrete Zahl harmonischer Oszillatoren $\nu_0\ \nu_0'\ \nu_0''\ \ldots$) zuordnen, möchten wir jedem Übergang ν_0 von A eine kontinuierliche Schar von harmonischen virtuellen Oszillatoren ν mit den durch (2) gegebenen relativen Amplituden zuordnen; denn nur die aus ihnen zusammensetzbare Schwingung (1), zur Zeit $t = 0$ beginnend, ist zu physikalisch-kausaler Wirkung während $t > 0$ fähig, während eine rein harmonische Schwingung ν_0, von $t = -\infty$ bis $+\infty$ dauernd, physikalisch ein Unding ist.

Kommt nun die eben beschriebene Übergangsschar in B wirklich zustande, d. h. hat B nach dem Übergang seine Zustandsschar E^e mit E^a vertauscht, so ist B Quelle (virtueller) unscharfer Wellen mit dem Hauptwert ν_0 geworden. Es soll aber eben nur dann eine solche sekundäre Strahlung von B ausgehen, wenn B die beschriebene Übergangsschar wirklich ausführt, was halb kausal, halb statistisch (s. oben) eintreten oder auch nicht eintreten wird.

Zum Schlusse sei betont, daß wir auf die Einzelheiten des hier vorgeschlagenen Bildes weniger Wert legen als auf die Feststellung der Alternative:

Entweder ist die Zustandsänderung eines einzelnen Atoms mit der Emission einer mathematisch scharfen, d. h. ∞kohärenzfähigen Spektrallinie ν_0 verknüpft; dann kann die Zustandsänderung in einem Sprunge zwischen zwei scharfen Quantenzuständen $\Delta E_0 = h\nu_0$ bestehen, und die Strahlung übt dann von $t = -\infty$ bis $+\infty$ dauernde oder Momentanwirkungen aus (Lichtquantentheorie). Oder, was durch die Korrespondenz zur klassischen Strahlungsdämpfung näher liegt, jedes einzelne Atom sendet bereits eine unscharfe Spektrallinie aus; dann kann die zugeordnete Zustandsänderung nur in einer (simultanen) kontinuierlichen Schar von Übergängen [1]) bestehen, unter denen außer dem Haupt-

[1]) Siehe Fußnote 1, § 1.

quantenübergang $\Delta E_0 = h\nu_0$ auch noch diejenigen Nebenübergänge $\Delta E = h\nu$ wesentlich zu berücksichtigende relative Gewichte (3') haben, die in die „Dispersionsbreite" der Spektrallinie, d. h. zum Teil weit außerhalb der Linienhalbbreite, fallen.

Born und Jordan[1]) haben dem Gedanken Ausdruck verliehen, daß die momentanen Phasen der atomaren Elektronenbewegungen als prinzipiell unbeobachtbare Größen in den wahren Naturgesetzen keinen Platz haben. Wir möchten hier noch einen Schritt weitergehen und behaupten, daß auch scharfe Zustandsenergien von Quantenzuständen zu diesen Größen gehören; denn definiert und prinzipiell beobachtbar wären nach obigem nur die Eigenschaften der „Zustandsscharen"; nur formal kann man sie (ebenso wie die scharfen Zustände durch Angabe ihrer Momentanphasen) als Zusammensetzung scharfer Zustände veranschaulichen, wobei die Hauptzustände und ihre Nachbarn für gewisse Erscheinungen (Linienhalbbreite) besondere Bedeutung haben, während für andere Phänomene (Dispersion usw.) auch die weiter entfernten Komponenten der Schar wesentliche Berücksichtigung erfordern. Im Gegensatz zu anderen (l. c.), welche die einzelnen Haupt- und Nebenzustände für sich als realisierbar (und beobachtbar) ansehen, möchten wir aber als „Zustand" und „Übergang" des einzelnen Atoms bereits nur die Zustandsschar und die Übergangsschar gelten lassen, um nicht (siehe obige Alternative) der extremsten Lichtquantentheorie zu verfallen, die ja bisher bei dem Problem der Interferenz versagt hat[2]).

---

[1]) Born und Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 479, 1925.

[2]) Wenn z. B. G. Wentzel (ZS. f. Phys. **22**, 193, 1924) den Versuch macht, die Superposition statt Addition von Wellenenergien „in die Sprache der Quantentheorie zu übersetzen" als eine Superposition statt Addition der Wahrscheinlichkeiten, mit denen Lichtquanten auf verschiedenen Wegen von Q nach P gelangen können, so muß dies wegen der darin liegenden Koppelung von Ereignissen, welche zeitlich weit getrennt sein können, als verfehlt angesehen werden. Nach Wentzel soll z. B. in P ein dunkler Interferenzstreifen entstehen, weil die zwei Wege l_1 und l_2, S_1 und S_2 nach P hin einen Gangunterschied $(\lambda/2 =)\ c\,h/2\,\varepsilon$ besitzen und deshalb beide keine Lichtquanten ε transportieren. Denkt man sich aber in die Mitte zwischen Q und P zur Zeit $t = 0$ plötzlich einen schwarzen Schirm eingeschaltet, der den Weg l_1 versperrt, l_2 aber offen läßt, so wird Q erst zur Zeit $t = l/2\,c$ davon etwas merken und dann mit der Emission von Lichtquanten auf l_2 nach P hin beginnen können, so daß P erst von $t = 3\,l/2\,c$ an aufgehellt wird. In Wirklichkeit wird aber die Aufhellung von P bereits zur Zeit $t = l/2\,c$ beginnen. Wentzels Theorie widerspricht also den einfachsten Erfahrungstatsachen.

Über eine neue Lichtquelle und ihre Anwendungsmöglichkeiten.

Von **Hermann Schüler** in Potsdam.

(Mitteilung aus dem physikalischen Laboratorium der Einstein-Stiftung.)

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1925.)

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es gestattet, neben Glimmentladungen von Gasen vor allen Dingen Glimmentladungen von reinen Metalldämpfen zu erzeugen. Es werden dabei die Leuchtgebilde (Linien, Banden, kontinuierliche Spektra) gleichzeitig unter verschiedenen Anregungsbedingungen beobachtet. Die dadurch hervorgerufenen Differenzierungen in den Spektrogrammen bedeuten bei der Analyse von Spektren eine wesentliche Erleichterung. So kann man z. B. zwischen Bogen- und Funkenlinien oder zwischen Singulett- und Triplettlinien unterscheiden. Die Versuchsanordnung erlaubt es weiter, das Leuchten von Molekülen zu beobachten, die durch Stöße zweiter Art angeregt worden sind. Ferner ist es eine Methode, die gewisse Rückschlüsse auf die Verweilzeiten in den angeregten Zuständen der Resonanzlinien gestattet; und schließlich lassen sich damit auf einfache Weise Starkeffekte von Gas- und Metallspektren erzeugen bei mittelstarken Feldern von 10000 bis 25000 Volt pro Zentimeter, die besonders für die Aufspaltung höherer Serienglieder geeignet sind.

Den experimentellen Grundstock der Paschenschen Arbeiten „über Bohrs Heliumlinien“ [1]) und die Funkenspektra des Aluminiums [2]) bildet die in der ersten Arbeit beschriebene Heliumlampe. Sie benutzt die Tatsache, daß bei einer Entladungsröhre mit kastenförmiger oder zylindrischer Hohlkathode ein intensives Leuchten im Innern der Kathode auftritt. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Paschen ist seinerzeit eine Untersuchung vom Verfasser [3]) über die elektrischen Eigenschaften dieser Entladungsform angestellt worden. Dabei wurden gelegentlich Beobachtungen gemacht, die ihrerseits die Anregung gegeben haben zu der im folgenden näher beschriebenen Entladungsröhre.

Um das Phänomen der Hohlkathode richtig anwenden zu können, muß zuerst der Grund erkannt sein, warum das Leuchten im Innern der Kathode und nicht außen auftritt. Die Vermutung, daß Ladungen auf der umgebenden Glaswand diesen Effekt hervorrufen könnten, bestätigt sich nicht; denn bei einer Entladungsröhre aus konzentrischen Zylindern (schematische Darstellung Fig. 1a), wo die Kathode vor Wandladungen

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916.
[2]) F. Paschen, ebenda **71**, 142, 1923.
[3]) H. Schüler, Phys. ZS. **22**, 264, 1921.

sicher geschützt ist, bleibt dieses kathodische Leuchten unverändert erhalten. Die Erscheinung läßt sich vielmehr auf Grund anderer wohlbekannter Tatsachen deuten.

Die an der Kathode, z. B. bei A (siehe Fig. 1b), ausgelösten Elektronen werden in dem großen Potentialgefälle des Dunkelraumes beschleunigt; in dem fast feldfreien Raume des negativen Glimmlichtes (Schüler, l. c.) ionisieren sie das Gas unter Abgabe von kinetischer Energie. Gelangen nun von diesen Elektronen einige ohne merklichen Energieverlust, gleichsam als Kathodenstrahlen, an irgend einer Stelle wieder in den Dunkelraum, der ja den ganzen Leuchtzylinder des

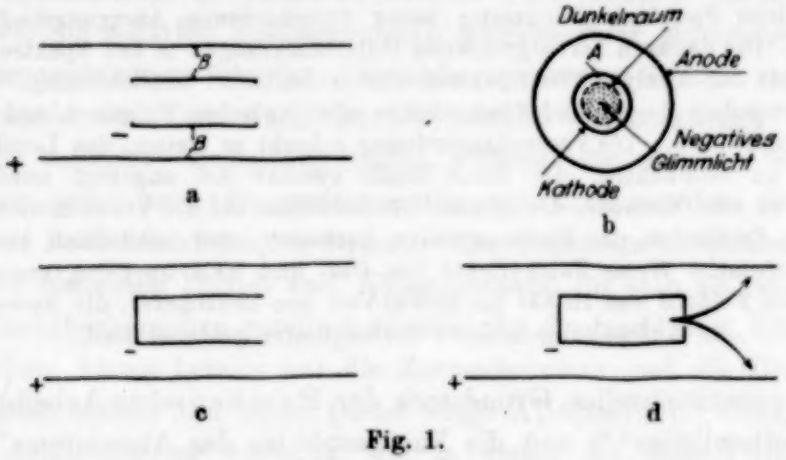


Fig. 1.

negativen Glimmlichtes umgibt, so wirken sie dort als sekundäre Elektronen, die nach G. C. Schmidt[1]) das Potentialgefälle vor der Kathode herabsetzen. In dem Raume B (Fig. 1a) kann diese Erniedrigung des Kathodenfalles nicht eintreten; und da nun jede Glimmentladung die Form annimmt, die der geringsten Entladungsspannung entspricht (Prinzip des kleinsten Zwanges), so ist diese Bevorzugung des Kathodeninnern durchaus zu erwarten. Sie ist so stark, daß man den Abstand Kathode–Anode gegen den Kathodendurchmesser in weiten Grenzen variieren kann.

Verringert man den Gasdruck, während die Entladungsröhre mit Gleichstrom[2]) betrieben wird, so erlischt die eigentliche Entladung im Kathodeninnern bei einem Druck von der Größenanordnung $^1/_{10}$ bis $^1/_{1000}$ mm. Läßt man nun die Röhre ein wenig oberhalb dieses Druckes brennen, so daß also das Innere der Kathode noch leuchtet, so stellt sich nach

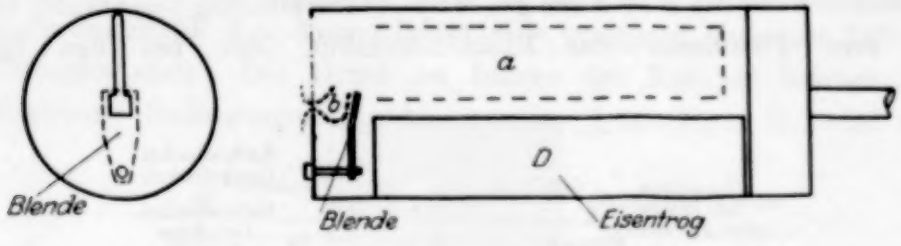
[1]) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **12**, 622, 1903.

[2]) Bei allen in dieser Arbeit in Frage kommenden Versuchen ist eine 2000 Volt Hochspannung-Akkumulatoren-Batterie verwendet worden.

Unterbrechung und Wiedereinschalten des Stromes diese Entladungsform nicht mehr her. Infolge dieses „Löschverzuges" ist es möglich, die Röhre bei verhältnismäßig geringem Gasdruck lichtstark zu brennen.

Die Einführung des zur Kathodenachse konzentrischen Anodenzylinders (Schüler, l. c.) hat sich, wie weiter unten gezeigt wird, als sehr zweckentsprechend erwiesen.

Wieweit kann man nun den kathodischen Zylinder schließen, ohne das Leuchten im Innern des Zylinders zu zerstören? Der Versuch mit einer geschlossenen Deckfläche (schematische Darstellung s. Fig. 1c) zeigt, daß das Leuchtphänomen unverändert bleibt. Man kann sogar die



a b

Fig. 2.

zweite Deckfläche bis auf ein Loch von 3 bis 4 mm Durchmesser bei einem Kathodendurchmesser von beispielsweise 20 mm schließen (Fig. 1d), ohne daß sich der Charakter der Entladung ändert. Diese Erscheinung bildet die Grundlage für die weiteren Versuche. Um das Leuchten im Innern der Kathode besser beobachten zu können, ist der Deckel, der ungefähr $^1/_2$ mm dick ist, nicht mit einem Loche, sondern mit einem Spalt von der Form, wie sie aus den Fig. 2a und 3 ersichtlich ist, versehen. Fig. 3 stellt eine photographische Aufnahme einer Glimmentladung mit einem solchen Spalt dar. Während das Leuchten bei *a* das alte kathodische Leuchten in der offenen Hohlkathode ist, tritt in dem erweiterten Teil des Spaltes bei *b* eine neue noch bedeutend intensivere Lichterscheinung auf. Die Ursache dieses Lichtes ist in dem Durchtritt der Elektronen durch den Spalt zu suchen. Bezeichnet man das Potential der Kathode mit Null, so befinden sich die Elektronen nach dem Passieren des Dunkelraumes im negativen Glimmlicht auf dem Potential $+ k$ Volt, wo k entsprechend dem Gase, welches der Träger der Entladung ist, mehrere 100 Volt betragen kann. Fast die gleiche Potentialdifferenz besteht auch zwischen dem Leuchten am Spalt (s. b, Fig. 3) und den Spaltbacken, die ja das Kathodenpotential Null haben, denn der Potentialunterschied zwischen dem negativen Glimmlicht *a* (Fig. 2b) und dem Leuchten im Spalt *b* ist sicher gering, wie man aus

den weiter unten wiedergegebenen und diskutierten Spektren schließen muß. Von dem Leuchten *b* bis zur Anodenwand durchlaufen die Elektronen noch einen kleinen Anodenfall (Schüler, l. c.). Während also zur Aufrechterhaltung der Glimmentladung die Elektronen durch den Spalt hindurch müssen, ist das bei den positiven Ionen nicht der Fall. Die im Innern entstehenden positiven Ionen bleiben im Innern; denn sie werden nach den inneren Wänden zu beschleunigt, während die im Außenraum gebildeten positiven Ionen von den Außenwänden der Kathode abgesaugt werden. Die Tatsache, daß der Elektronenstrom (in gewöhnlichen Fällen 100 bis 150 mA) nicht die ganze Spaltöffnung ausfüllt, sondern sich auf die 3 × 3 mm große Spaltverbreiterung beschränkt, scheint mit dem Phänomen der Elektrostriktion, das bei den Glimm-

Fig. 3.

entladungen beobachtet ist, zusammenzuhängen. Um die beiden Leuchterscheinungen *a* und *b*, deren Eigenschaften weiter unten diskutiert werden, getrennt voneinander beobachten zu können, ist, wie die Fig. 2a und b erkennen lassen, eine kleine Blende eingebaut. Sie ist so konstruiert, daß sie die elektrischen Verhältnisse der Entladungsbahn möglichst wenig stört. Um nun mit einer solchen Versuchsanordnung Glimmentladungen von Metalldämpfen erzeugen zu können, ist in das Innere der Kathode ein Eisentrog (D, Fig. 2b) gebracht, der das zu verdampfende Metall aufnimmt. Außerdem ist mit Hilfe von Glimmer ein elektrischer Ofen aus Chromnickelheizdraht um die Kathode gewickelt. Fig. 4 gibt in schematischer Darstellung die Konstruktion einer solchen Röhre wieder. Ein 300 mm langes, zylindrisches, wassergekühltes Messingrohr mit zwei Eisenkonussen als Abschluß, der eine trägt einen Glasstutzen mit Quarzfenster, der andere die Kathode mit dem Ofen und den nötigen Wasserkühlungen. Kathode und Ofen sind von einem (in Fig. 4 nicht

eingezeichneten) Tonzylinder umgeben, so daß nur der Kathodendeckel mit dem Spalt frei bleibt. Mit dieser Ofenkonstruktion, die eine Temperatur von 800 bis 900° C mit Sicherheit noch verträgt, sind Glimmentladungen im Dampf von Li, K, Na, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg, Tl, Pb erzeugt worden. Bei geeigneter Abänderung der Kathode und der Heizung (Graphitkathode und Graphitrohr als Heizkörper) wird sich auch bei den schwerer verdampfbaren Metallen der zur Glimmentladung nötige Dampfdruck erzeugen lassen; Versuche dieser Art sind in Vorbereitung.

Die Form der Kathode, der mit einem Spalt versehene Hohlzylinder, erweist sich nun bei den Entladungen in Metalldämpfen als besonders geeignet. Durch den schmalen Spalt (10 mm lang, 1 mm breit; an der verbreiterten Stelle 3×3 mm) findet eine genügend langsame Diffusion des Dampfes statt. Der Druck im Innern der Kathode beträgt unter gewöhnlichen Bedingungen schätzungsweise 1 mm Hg. Er wird nicht

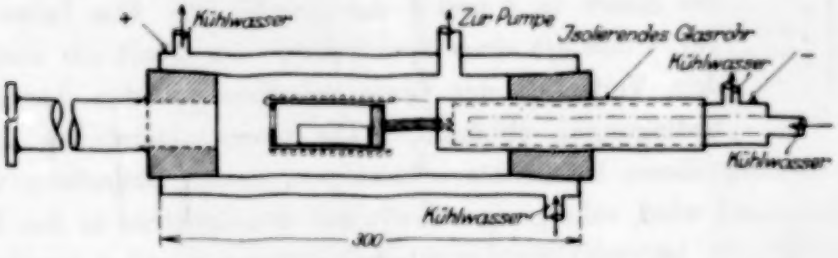


Fig. 4.

durch die Temperatur des Ofens allein erzeugt; vielmehr wird, wenn die Entladung einmal angesprungen ist, der größte Teil des Metalles durch die im Kathodenfall beschleunigten positiven Ionen verdampft, so daß der Ofen nur eine gewisse Zusatztemperatur zu liefern hat. Der aus dem Spalt heraustretende Metalldampf schlägt sich an den wassergekühlten Anodenwänden nieder. Die Metallatome legen also den gleichen Weg zurück, den die Entladung nimmt. Man kann deshalb das übrige Gas mit Hilfe von Hochvakuumpumpen aus der Röhre entfernen, ohne daß die Entladung gestört wird, lediglich die Reichweite des metallischen Niederschlages wird größer. Aus diesem Grunde entsteht eine stationär brennende Glimmentladung in reinem Metalldampf ohne Zusatzgas. Mit einer solchen Anregung hat der Verfasser gemeinsam mit Herrn v. Salis[1]) die ersten Funkenspektren von Zn und Cd erzeugt. Die Spektra sind dann von Herrn v. Salis analysiert worden. Der Umstand, daß alle Isolationen in der Röhre vor den Metalldämpfen geschützt sind, gestattete

[1]) G. v. Salis, Ann. d. Phys. **76**, 145, 1925. Diss. Tübingen.

es auch den sehr reaktionsfähigen Li-Dampf als Träger der Glimmentladung zu verwenden, so war es möglich, das dem He-Bogenspektrum analoge Li^+-Spektrum[1]) anzuregen und Feinstrukturen[2]) seiner stärksten Linien aufzunehmen. Die Analyse von Spektren, die mit einer solchen Kathode erzeugt sind, wird erleichtert durch das stark differenzierte Aussehen der Linie. Der Grund dieser Erscheinung liegt in der Tatsache, daß jede Linie gleichzeitig unter verschiedenen Anregungsbedingungen beobachtet wird (s. Fig. 3 und 5). a das Leuchten im Innern der Kathode, a_1 im kathodischen Dunkelraum, a_2 im negativen Glimmlicht, b Spaltleuchten[3]), c Leuchten vor dem Spalt. Wichtig ist der Umstand, daß die Lichtanregung in a und b bei dem gleichen Dampfdruck vor sich geht, und daß andererseits das Mischungsverhältnis des Metalles, das die Entladung trägt, und der künstlichen und natürlichen Verunreinigungen bei stationärem Brennen der Röhre in a und b das gleiche ist. Das Intensitätsverhältnis a/b einer Spektrallinie ist damit nur noch von dem Verhalten der Linie bei diesen beiden Anregungsbedingungen abhängig. Die Versuchsanordnung ist für die Beurteilung dieses Intensitätsverhältnisses, dessen Bedeutung weiter unten diskutiert wird, sehr geeignet, wie aus den Spektren in den Fig. 6 und 7 ersichtlich ist, weil die Leuchterscheinungen a und b unmittelbar nebeneinander auf dem Spalt des Spektralapparates abgebildet werden.

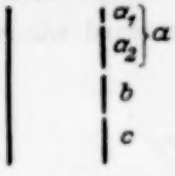


Fig. 5.

Die Frage nach dem Unterschied zwischen den Spektren a und b läßt sich am leichtesten beantworten, wenn man die beiden idealen Grenzfälle der Anregung von Spektren betrachtet: 1. positive Ionen befinden sich in einem feldfreien Raume sehr geringen Druckes und vereinigen sich mit freien Elektronen. Unter der Voraussetzung der völligen Ungestörtheit des Einfangeprozesses wird dann ein „Einfangungs-Normalspektrum" ausgestrahlt. Die Intensitäten der Linien eines solchen Spektrums sind der unmittelbare Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeiten in dem beobachteten Metallatom. 2. Bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur wird ein Gas durch einen Elektronenstrom angeregt, der eine gegebene Dichte hat und solche maximalen Elektronengeschwindig-

---

[1]) H. Schüler, Naturwissenschaften **13**, 28, 1924 (vorläufige Mitteilungen).

[2]) Derselbe, Ann. d. Phys. **76**, 292, 1925.

[3]) Das Leuchten b sitzt nicht direkt im Spalt, sondern vielmehr unmittelbar vor und hinter dem Spalt. Bei etwas höherem Druck, ungefähr 1 bis 4 mm, ist das Leuchten hinter dem Spalt besonders hell, bei geringerem Druck wird es schwächer, und die Intensität des Lichtes unmittelbar vor dem Spalt verstärkt sich.

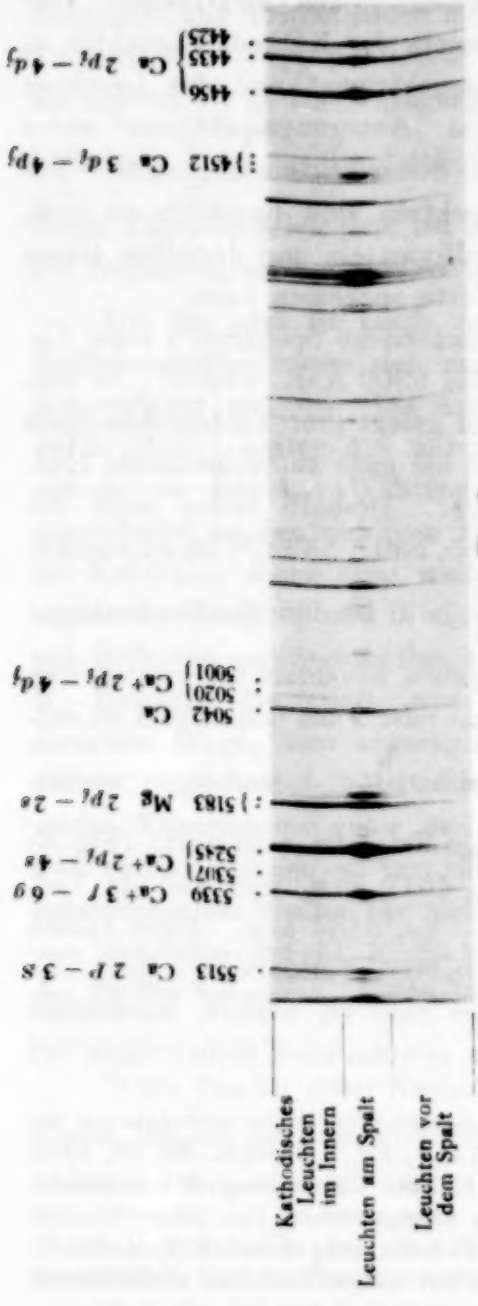


Fig. 6.
Glimmentladung in Ca-Dampf; Verunreinigung: Na, Mg, Sr; Stromstärke: 120 mA; Belichtungszeit: 5 Min.

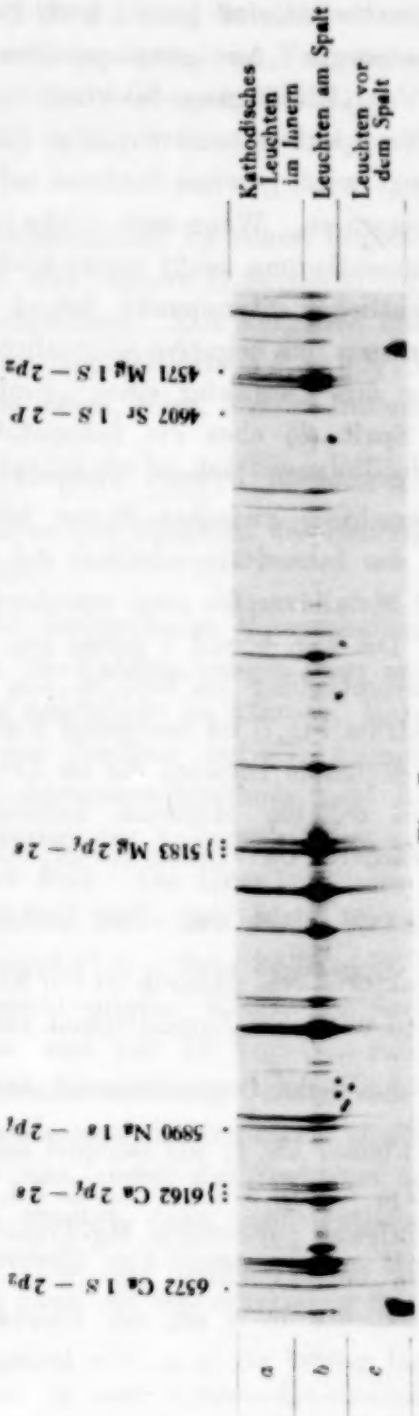


Fig. 7.
Glimmentladung in Ca-Dampf; Verunreinigung: Na, Mg, Sr; Stromstärke: 120 mA; Belichtungszeit: 8 Min.

keiten besitzt, daß gerade noch keine Ionisation des Gases auftritt. Das so erzeugte „Anregungsspektrum“ wird andere Intensitäten aufweisen als das „Einfangungs-Spektrum“. Ein Vergleich der Intensitäten der beiden Spektren untereinander läßt, wie weiter unten an einem Beispiel gezeigt wird, gewisse Schlüsse auf die atomaren Vorgänge bei den Leuchtprozessen zu. Wenn auch solche idealisierten Spektra in der selbständigen Glimmentladung nicht verwirklicht sind, so hat doch, das sei hier als wesentlicher Standpunkt betont, entsprechend den elektrischen Verhältnissen das negative Glimmlicht im Innern der Kathode (Leuchten *a*) mehr den Charakter eines „Einfangungsspektrums“ und das Leuchten am Spalt (*b*) eher die Intensitäten eines „Anregungsspektrums“ unter den gegebenen Druck-, Temperatur- und Stromdichtebedingungen. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Spektren sind immerhin so groß, daß das Intensitätsverhältnis der Spektrallinien ein und desselben Gases oder Metalldampfes ganz verschiedene Werte annehmen kann.

Die Fig. 6 und 7 geben nun das prismatische Spektrum[1]) einer Ca-Glimmentladung im Bereich von 4400 bis 6900 Å.-E. wieder. In dem Spektrum Fig. 6 ist besonders Wert darauf gelegt (durch geeigneten Spalt und geeignete Blende), die im Leuchten *b* nie ganz zu vermeidende Ionisation auf ein Minimum herabzudrücken. Deshalb treten auch die schwächeren Ca^+-Linien [5001, 5020, 5285, 5307, 5339][2]) im *b*-Leuchten überhaupt nicht auf. Das Verhältnis $\frac{a}{b} > 1$ ist für die Funkenlinien charakteristisch, dadurch ist ein Mittel gegeben, besonders bei schwächeren Linien über ihre Zugehörigkeit zum Bogen- oder Funkenspektrum zu entscheiden. Bei Bogenlinien ist das Verhältnis $\frac{a}{b} < 1$, und zwar wesentlich kleiner als 1; als Beispiel seien einige Tripletts angeführt: (Fig. 6) Ca, $2p_i - 4d_j$, 4456 usw., Ca $3d_i - 4p_j$, 4512 usw. und das als Verunreinigung auftretende Mg-Triplett $2p_i - 2s$, 5183 usw. Diese Linien zeigen im *b*-Leuchten gegenüber *a* die richtige Verstärkung; denn die Stromdichte in *b* ist, um überhaupt eine Zahl zu nennen, mindestens 40 mal größer als in *a*. Sie beträgt unter gewöhnlichen Bedingungen auf

[1]) Die Aufnahmen sind mit einem sehr lichtstarken Dreiprismenapparat des Astrophys. Observ., beschrieben von G. Eberhard, ZS. f. Instrkde. **30**, 29, 1910, gemacht. Herrn Direktor Ludendorff sei für die Überlassung des Apparates auch an dieser Stelle der Dank des Verfassers ausgesprochen.

[2]) Diese Ca^+-Linien sind neuerdings von F. A. Saunders und H. N. Russell, Astrophys. Journ., Juli 1925, S. 1 in eine erweiterte Termfolge des Ca^+-Spektrums eingeordnet worden.

einen Quadratzentimeter umgerechnet 2 bis 4 A und erreicht damit die Größenordnung der Stromdichte der positiven Säule von Vakuumbogenlampen. Entsprechend der großen Stromdichte ist auch die Helligkeit im *b*-Leuchten sehr groß, die Belichtungszeit in Fig. 6 beträgt fünf, in Fig. 7 acht Minuten.

Außer dem prägnanten Intensitätsunterschied zwischen Bogen- und Funkenlinien läßt sich in Fig. 6 weiter eine feinere Differenzierung der Singulett- und Triplettlinien des Ca nachweisen. Ein Vergleich des Ca-Tripletts $3\,d_i - 4\,p_j$, 4512 usw. mit der Singulettlinie $2\,P - 3\,S$, 5513, die nahezu die gleiche Anregungsenergie haben, zeigt, daß das Intensitätsverhältnis $\frac{a}{b}$ bei den Triplettlinien kleiner ist als bei den Singulettlinien[1]). Diese Tatsache erleichtert bei der Analyse von Spektren die Beurteilung der Zugehörigkeit von Linien wesentlich.

Die bis jetzt im Laufe der Arbeit besprochenen Eigenschaften der Entladungsröhre lassen sich nun noch für Untersuchungen ganz anderer Art nutzbar machen. Die Anordnung ermöglicht es nämlich, Moleküle durch Stöße zweiter Art anzuregen und Schlüsse auf die Anregungsenergie zu ziehen. Während die Elektronenstoßmethode, auf Atome angewendet, zu den richtigen Energiewerten der Anregung führt, ist das bei Molekülen nicht ohne weiteres der Fall. Die Ursache dieses Versagens ist bekannt; und in einem speziellen Falle hat bereits Franck[2]) mit Hilfe von angeregtem Quecksilberdampf ($1\,S - 2\,p_2$, 2536, 4,86 Volt) H_2-Moleküle dissoziiert, was mit beschleunigten Elektronen auf indirektem Wege, über angeregte Atome, erst mit 13 Volt-Geschwindigkeiten möglich ist. Mit dieser Versuchsanordnung lassen sich nun solche Experimente unter den verschiedensten Bedingungen ausführen. Die Versuche gehen so vor sich, daß man zuerst das Spektrum des zu untersuchenden Stoffes für sich allein erzeugt, dann Glimmentladungen von Metalldämpfen (Li, K, Na usw.) herstellt und diesen geringe Mengen des Stoffes beimischt. Beobachtet man dann bei den erhaltenen Spektro-

---

[1]) Die Ursache dieser Erscheinung soll in einer späteren Arbeit diskutiert werden, die sich mit einem Vergleich der Intensitätsverhältnisse $\frac{a}{b}$ im Verlauf von Serien und Seriensystemen befaßt. Bei den bis jetzt vorliegenden Spektren von Metalldämpfen und Gasen machen sich neben den allen Elementen gemeinsamen Gesichtspunkten auch ganz charakteristische Unterschiede bemerkbar, die gewisse Rückschlüsse auf die Prozesse der atomaren Anregung zu gestatten scheinen.

[2]) G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 161, 1922.

grammen die Intensitätsverhältnisse $\frac{a}{b}$ der Linien, Banden oder kontinuierlichen Spektra des Stoffes, so kommt man, wenn man allen auftretenden Differenzierungen der Intensitätsverhältnisse gerecht wird, zu durchaus eindeutigen Schlüssen über die energetischen Anregungsbedingungen des betreffenden Stoffes.

Das *b*-Leuchten hat, wie bereits oben diskutiert, infolge der elektrischen Verhältnisse den Charakter eines „Anregungsleuchtens". Bei diesem spielen neben der Grundbahn die niedrigsten angeregten Zustände (Anfangsbahnen der Resonanzlinien) eine bedeutende Rolle. Sie sind im Vergleich zu den höher angeregten Zuständen überaus zahlreich vorhanden und zeichnen sich vor ihnen durch große Verweilzeiten aus. Ein Beispiel dafür ist weiter unten gegeben. Sobald die mittleren Verweilzeiten τ gleich oder größer als t, die Zeiten zwischen zwei thermischen Zusammenstößen, sind, ist eine Energieübertragung durch einen Stoß zweiter Art möglich. Nun liegen die Druck- und Temperaturverhältnisse in den Glimmentladungen so, daß solche Energieübertragungen wirklich eintreten können; z. B. ist beim Hg-Dampf von 1 mm Druck und Zimmertemperatur die Zeit zwischen zwei thermischen Zusammenstößen ungefähr 1×10^{-7} Sek., während die Verweilzeit für die Resonanzlinie $1S - 2p_3$, 2536 zu 1×10^{-7} Sek. bestimmt ist. Die Frage, welche Energien nun durch Stöße zweiter Art im *b*-Leuchten übertragen werden, läßt sich dahin beantworten, daß bei der Größe der auftretenden Effekte nur mit den Energien der Resonanzlinien und etwa vorhandener metastabiler Anregungszustände des betreffenden Metalldampfes (bei Hg z. B. $2p_1$ und $2p_3$) zu rechnen ist, weil, wie bereits bemerkt, diese angeregten Zustände wesentlich häufiger sind als alle höher angeregten Zustände, und weil die zur Energieübertragung durch Stöße zweiter Art notwendigen längeren Verweilzeiten wohl kaum bei den höher angeregten Zuständen zu erwarten sind. Es soll aber immer noch die Möglichkeit im Auge behalten werden, daß unter Umständen sehr schwache (sekundäre) Effekte auf das Konto höher angeregter Zustände gesetzt werden können. Diese Methode ist in einer Untersuchung über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum[1]) herausgearbeitet worden. Sie hat ihre Brauchbarkeit besonders im Hinblick auf die noch unveröffentlichten Resultate[2]) dadurch bewiesen, daß sie starke Differenzierungen in den Spektren hervorruft, die mit ihrer Hilfe erzeugt worden sind.

---

[1]) H. Schüler und K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **33**, 42, 1925.

[2]) Die Veröffentlichung des zweiten Teiles der Arbeit wird in Kürze erfolgen.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Entladungsröhre liegt in einer gewissen Beurteilung der Verweilzeiten der Elektronen in den Anfangsbahnen der Resonanzlinien. Mit Hilfe von Fig. 7 sei an einem Beispiel diese Anwendungsmöglichkeit diskutiert. Es handelt sich wieder um eine Glimmentladung in Ca-Dampf, der durch Spuren von Na, Mg, Sr verunreinigt ist. Auf dem Spektrogramm sind vier Resonanzlinien zu beobachten:

1. 6572, Ca, $1S - 2p_2$
2. 5890, 5896, Na, $1s - 2p_i$
3. 4607 Sr, $1S - 2P_2$
4. 4571 Mg, $1S - 2p_2$

Schließt man von dem Ca-Triplett $2p_i - 2s$, 6162 usw. auf die zugehörige Triplettresonanzlinie $1S - 2p_2$, 6572, und von dem Mg-Triplett $2p_i - 2s$, 5183 usw. auf die entsprechende Resonanzlinie $1S - 2p_2$, 4571, so sollte man an und für sich bei den Resonanzlinien ein ähnliches Intensitätsverhältnis $\frac{a}{b}$ erwarten wie bei den Triplettlinien. Das ist aber, wie Fig. 7 zeigt, durchaus nicht der Fall. Während bei den Triplettlinien sich das Verhältnis $\frac{a}{b}$ wesentlich kleiner als 1 ergibt, ist es bei den Resonanzlinien, besonders bei Ca 6572, nahezu 1. Die Resonanzlinien von Na und Sr haben ein etwas anderes Aussehen, die Intensitätsverhältnisse $\frac{a}{b}$ sind wohl bedeutend kleiner als 1, aber sie haben doch noch nicht den extrem kleinen Wert der oben erwähnten Triplettlinien erreicht. Da keine Parallelität zwischen dem Intensitätsverhältnis $\frac{a}{b}$ und der Anregungsenergie besteht, so muß die Ursache dieser Erscheinung wohl in anderer Richtung zu suchen sein. Man findet eine sehr plausible Erklärung, wenn man daran denkt, daß die durch die Versuchsbedingungen gegebenen thermischen Stoßzeiten und die Verweilzeiten in den angeregten Zuständen der Resonanzlinien von Element zu Element variieren. Es sei der Fall angenommen, daß die mittlere Verweilzeit (τ) in einem angeregten Zustand groß sei gegen t, die mittlere Zeit zwischen zwei thermischen Zusammenstößen. Wird nun ein Atom von einem beschleunigten Elektron in einen solchen Zustand gebracht, so wird diese Energie, entsprechend den Annahmen nach der Zeit τ, nicht wieder ausgestrahlt, sondern es übernimmt bereits vorher, nach der Zeit t, ein anderes Atom diese Energie, um sie seinerseits wieder einem dritten Atom zu über-

geben. So kann die Energie in dieser Form, über zahlreiche Atome hinweg, weiterwandern; d. h. also, die von dem beschleunigten Elektron an das erste Atom abgegebene Energie tritt nach der mittleren Verweilzeit τ noch nicht als Strahlung in Erscheinung, sondern bleibt eine größere Zeit T[1]) unverändert (nur immer von Atom zu Atom wandernd) erhalten. Bei genügend großem T kann aber, bevor dieser Prozeß durch Strahlung sein Ende erreicht, die wandernde Energie andere Formen annehmen. Dies geschieht z. B. durch Zusammenstoß mit einem Atom eines fremden Elementes (Verunreinigung) oder durch weitere Energiezufuhr; damit entzieht sich jedoch die Existenz dieser Energie der direkten Beobachtung. Es liegt dann der Fall vor, der besonders bei Ca $1S - 2p_2$ (Fig. 7) zum Ausdruck kommt: Das Intensitätsverhältnis im Ca-Triplett $2p_i - 2s$ zeigt, daß der $2p_2$-Zustand des Ca-Atoms im b-Leuchten wesentlich häufiger ist als im a-Leuchten, und dennoch ist die Intensität von $1S - 2p_2$ in b kaum größer als in a. Von diesem Gesichtspunkt aus würde also das Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien, $\frac{a}{b}$ annähernd gleich 1, auf eine große Zeit T und damit in unmittelbarem Zusammenhang auf eine große mittlere Verweilzeit τ schließen lassen. Ähnlich liegt der Fall, abgesehen von den feineren Differenzierungen, bei Mg 4571, während Na 5890, 5896 und Sr 4607 auf kleinere Verweilzeiten hindeuten.

	Hg 2536, lange Verweilzeit	Na 5890, 5896, kurze Verweilzeit
Intensitätsverhältnis $\frac{a}{b}$.	~ 1	bedeutend kleiner als 1
Intensitätsabfall von b nach c	sehr gering	ganz bedeutend
Intensitätsabfall innerhalb von c	schwach	wesentlich stärker

Völlig parallel damit laufen die Erscheinungen 1. des Intensitätsabfalles vom b-Leuchten zum c-Leuchten (vor dem Spalt, s. Fig. 7), 2. des Intensitätsabfalles innerhalb des c-Leuchtens, und zwar ist der Abfall verhältnismäßig klein bei größerem τ (Ca, Mg), dagegen größer bei kleinerem τ (Na, Sr). Ein Vergleich von Na 5890, 5896 mit Hg 2536

[1]) T ist gewissermaßen die Lebensdauer dieser Energieform, sie ist abhängig von dem Verhältnis $\frac{\tau}{t}$ und hängt so unmittelbar mit der Verweilzeit τ zusammen. T kann aber bedeutend größer als τ sein.

(s. Fig. 8), bei denen die mittleren Verweilzeiten bekannt sind, $\tau_{Na} = 1{,}4 \times 10^{-8}$ Sek., $\tau_{Hg} = 10 \times 10^{-8}$ Sek., bestätigt recht eindrucksvoll die angestellten Betrachtungen.

Hat nun ein Element entsprechend seinen verschiedenen Seriensystemen verschiedene Resonanzlinien, so läßt sich mit dieser Methode die Frage entscheiden, in welche Reihenfolge in bezug auf die Verweilzeiten die Resonanzlinien zu ordnen sind. Es ergibt sich z. B. bei Ca

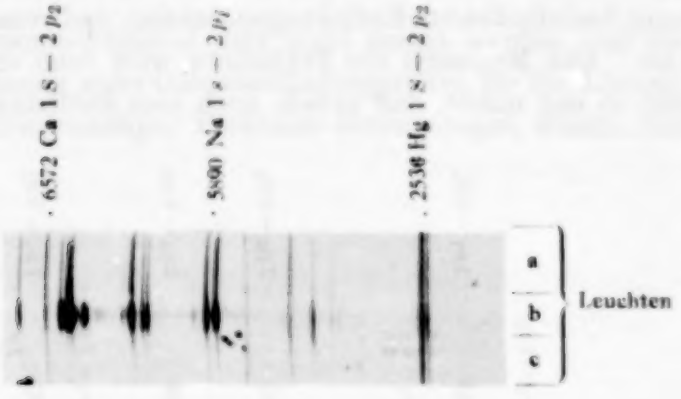


Fig. 8.

und Sr, wo je zwei Resonanzlinien, $1S - 2p_2$ und $1S - 2P$, vorhanden sind, daß der Zustand $2p_2$ ein größeres τ haben muß als $2P$[1]).

Zum Schluß sei nun gezeigt, wie man mit Hilfe dieser Entladungsröhre Starkeffekte in Gas- und Metallspektren erzeugen kann. Bisher war die Spaltform im Kathodendeckel so gewählt, daß die Elektronen möglichst leicht aus dem Innern herauskommen konnten; erschwert man ihnen jedoch den Austritt, indem man den Spalt schmaler und tiefer macht (s. Fig. 9), so steigt im Innern des Spaltes das Potentialgefälle bald zu solchen Werten an, daß dort starke Ionisation auftritt. Zwischen der Spaltmitte und den Spaltbacken liegt aber, wie bereits oben diskutiert, fast das gesamte Entladungspotential der Röhre. Die positiven Ionen werden also nach den Spaltbacken zu stark beschleunigt und lösen dort Elektronen aus, die ihrerseits wieder nach Passieren des hohen Potential-

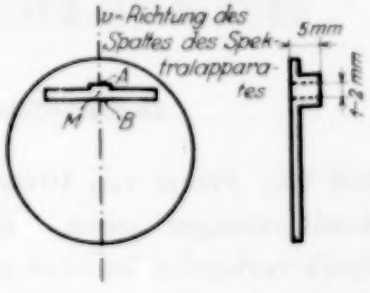


Fig. 9a. Fig. 9b.

[1]) Es ist Aufgabe einer späteren Untersuchung, mit Hilfe photometrischer Messungen weitere Resonanzlinien untereinander zu vergleichen.

gefälles mit großer, kinetischer Energie in der Spaltmitte eintreffen. Das auf diese Weise entstehende Spaltleuchten zeigt die Funkenspektra sehr intensiv und steht damit in starkem Gegensatz zu dem oben beschriebenen Spaltleuchten (*b*), das infolge seiner geringen Ionisation die Funkenlinien gerade besonders schwach aufweist. Die elektrischen Felder bilden sich unmittelbar vor den Spaltbacken aus; und da von der Spaltmitte der Potentialabfall nach zwei Seiten hin stattfindet, tritt jeder Starkeffekt auch zweimal auf. Die Größe der Felder hängt von dem jeweiligen nur wenig beeinflußbaren Entladungspotential und von den Spaltdimensionen ab. Das Maximum der Feldstärke wird dann erreicht, wenn man den Spalt so eng macht, daß gerade noch eine Entladung im Innern mög-

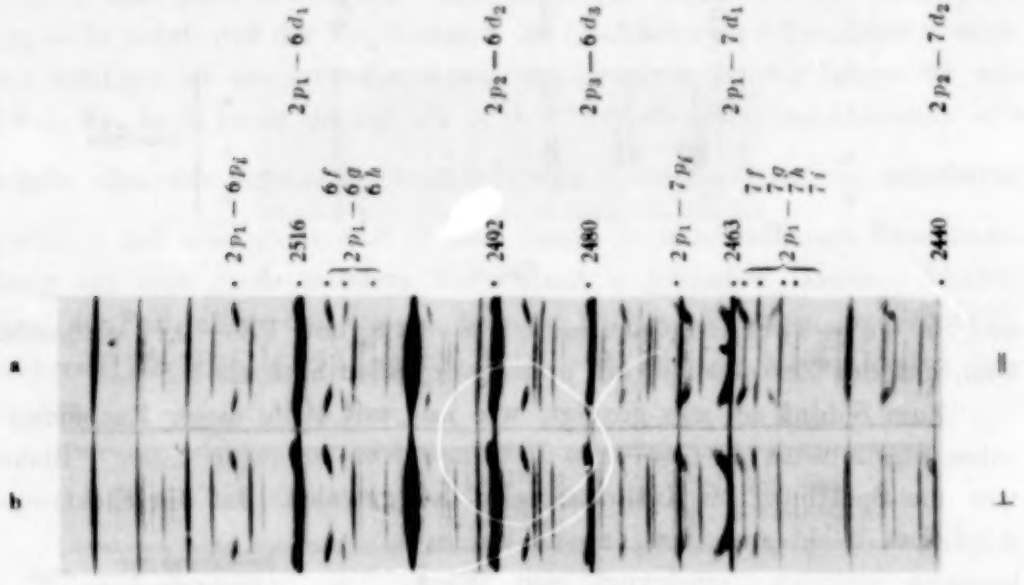


Fig. 10.
Zn-Starkeffekte. Belichtungsdauer: 55 Minuten.

lich ist; Felder von 10000 bis 25000 Volt pro Zentimeter haben sich damit erzeugen lassen. Entsprechend der großen Stromdichte, die im Spalt vorhanden ist — es gehen durch den verbreiterten Teil des Spaltes, der gewöhnlich nur 1 bis 2 mm breit ist, 100 bis 150 mA —, sind die Starkeffekte sehr intensiv. Fig. 10[1]) zeigt Zn-Starkeffekte, mit einem mittleren Hilger-Quarzspektrographen aufgenommen, bei einer Belichtungs-

[1]) Das Bild des Kathodenspaltes, der jetzt horizontal liegt, ist auf dem Spalt des Spektralapparates so abgebildet, wie es Fig. 9a erkennen läßt. Die kleinsten Felder sind in der Spaltmitte (*M*), die größten unmittelbar an den Spaltbacken bei *H* und *B*.

dauer von nur 55 Min.; es ist die Gegend $2p - 6x$ und $2p - 7x$ vergrößert reproduziert. Bezeichnungen in der Fig. 10 geben Aufschluß über die Zugehörigkeit einiger Komponenten. Alle nach den Bohrschen Überlegungen erwarteten „verbotenen" azimutalen Qnantenübergänge sind vorhanden. Zwischen den senkrecht- und den parallelpolarisierten Komponenten bestehen stellenweise charakteristische Unterschiede, die hier aber nicht diskutiert werden sollen, weil es lediglich darauf ankommt, die Brauchbarkeit der Methode zu demonstrieren.

Schluß. Zusammenfassend darf wohl gesagt werden, daß die oben beschriebene Anordnung einer Glimmentladungsröhre für die Lösung zahlreicher, ganz verschiedenartiger Probleme herangezogen werden kann.

Ein experimenteller Nachweis der Raumladung.

Von **A. Wehnelt** und **H. Bley** in Berlin.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 17. November 1925.)

Der Potentialverlauf zwischen ebenen, parallelen Elektroden, von denen die eine eine elektrisch geglühte Oxydelektrode ist und daher Elektronen aussendet, wird durch die Ablenkung eines feinen, parallel den Platten hindurchgehenden Kathodenstrahles festgestellt. Die Potentialverteilung ergibt sich qualitativ genau so, wie sie theoretisch bei Anwesenheit von Raumladung gefordert wird.

Die beiden bekannten Gleichungen, das Richardsonsche Gesetz für den Sättigungsstrom

$$J = a\sqrt{T}\,e^{-\frac{b}{T}} \tag{1}$$

(a und b sind Konstanten, T die absolute Temperatur) und die Langmuirsche Formel für den Raumladungsstrom

$$J = a\,V^{3/2} \tag{2}$$

(a eine Konstante, V Anodenpotential) geben die für den praktischen Gebrauch völlig ausreichenden Gesetzmäßigkeiten des Stromüberganges im Hochvakuum wieder. Die experimentell gefundene Tatsache, daß das Langmuirsche Gesetz bei niedrigen Anodenspannungen versagt, und nicht zum mindesten die unbefriedigende Lösung des Problems, die in der notwendigen Aufstellung von zwei formal völlig verschiedenen Gesetzen für ein und denselben Vorgang besteht, führten zu der außer von M. v. Laue[1]) noch von P. S. Epstein[2]), R. Gans[3]) und T. Fry[4]) theoretisch abgeleiteten allgemeinen Gleichung für den Stromübergang

$$i = J\,e^{-\frac{\varepsilon}{kT}\cdot\varphi_m} \tag{3}$$

J ist hierbei der durch Gleichung (1) gegebene Sättigungsstrom, ε die Elementarladung, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur. Das wesentlich Neue ist nun die Größe φ_m, das durch die Elektronenwolke bedingte negative Potential gegen die Kathode, das Potentialminimum. Auf das Vorhandensein eines solchen hatte zuerst W. Schottky[5]) hingewiesen. Fehlt die Raumladung, so wird $\varphi_m = 0$

---

[1]) M. v. Laue, Jahrb. d. Radioakt. **15**, 205, 257, 301, 1918.
[2]) P. S. Epstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 85, 1919.
[3]) R. Gans, Ann. d. Phys. **69**, 385, 1922; **70**, 625, 1923.
[4]) T. Fry, Phys. Rev. **17**, 141, 1921.
[5]) W. Schottky, Phys. ZS. **15**, 624, 1914.

und Gleichung (3) (S. 338) geht ohne weiteres in Gleichung (1) (S. 338) über. Das Langmuirsche Gesetz indessen ist nur als Näherungswert aus der allgemeinen Gleichung zu erhalten. Um diese nun experimentell zu bestätigen, ist es notwendig, bei verschiedenen Temperaturen T das Potentialminimum φ_m zu bestimmen, oder was auf dasselbe hinausläuft, den Potentialverlauf zwischen den beiden Elektroden aufzunehmen. Das ist das Ziel der vorliegenden Untersuchung, die zum Teil bereits in einer Arbeit des einen von uns[1]) enthalten ist, und die hier in einem kurzen Auszug mitgeteilt werden soll.

Nach T. Fry[2]) ist für den Raumladungseffekt der Potentialverlauf im günstigsten Fall von den Größenverhältnissen der Fig. 1, bei einer Anodenspannung von 10 Volt beträgt das Potentialminium -2 Volt (Kathode $=$ 0 Volt) und sein Abstand von der Kathode $d/10$ ($d = 20$ mm ist der Abstand zwischen Kathode und Anode).

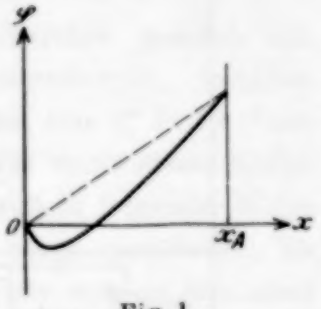


Fig. 1.

Es wurde die zuerst von J. J. Thomson[3]) benutzte Kathodenstrahlmethode angewandt, die in geläufigster Form in der Braunschen Röhre bekannt ist. Während hier die Ablenkung stets nach der Anode, also stets in gleicher Richtung erfolgt, ergibt sich aus Fig. 1 die interessante Tatsache, daß rechts vom Minimum die Ablenkung nach rechts, links davon indessen nach links erfolgen muß. Man könnte also ohne eine genaue Messung allein durch den Sinn der Ablenkung bereits ein Vorhandensein der Raumladung gewissermaßen sichtbar machen.

Mit der Wahl der Kathodenstrahlmethode war auch zugleich die Versuchsanordnung gegeben, nämlich ebene Elektroden, zwischen denen der Raumladungsstrom übergehen mußte, und eine Kathodenstrahlquelle, von der aus senkrecht zu der Verbindungslinie der beiden ebenen Elektroden ein äußerst feiner Strahl hindurchgelassen werden konnte. Schematisch ist die Versuchsanordnung mit Schaltung in der Fig. 2 wiedergegeben. Der Raumladungsstrom ging von der Kathode k nach der Anode a über. Der Kathodenstrahl ging von der Glühkathode K (auf negativem Potential befindlicher Wolframdraht) durch die mit einer Öffnung versehene geerdete Anode A und das mit einem $^2/_{100}$ mm engem Spalt versehene Diaphragma D durch den Ablenkungskondensator

[1]) H. Bley. Diss. Berlin 1924.
[2]) T. Fry, Phys. Rev. **17**, 441, 1921.
[3]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **18**, 441, 1909.

(k, a) hindurch nach dem Fluoreszenzschirm F. Das geerdete Diaphragma war mit einem Elektromagnet verschiebbar, damit der Kathodenstrahl in verschiedenen Abständen von den Elektroden k und a hindurchgehen konnte.

Schwierigkeiten bereitete vor allem die Heizung der ebenen Kathode k. Sie geschah ähnlich wie bei G. Nickel[1]) durch Elektronenbombardement. Die aus Platinblech bestehende, mit einer Mischung der Erdalkalioxyde bedeckte Kathode k war zu diesem Zwecke als Boden auf einem beiderseits offenen Nickelblechzylinder z gesetzt. In die andere Öffnung des Zylinders tauchte die „Hilfskathode" h als Elektronenquelle für das

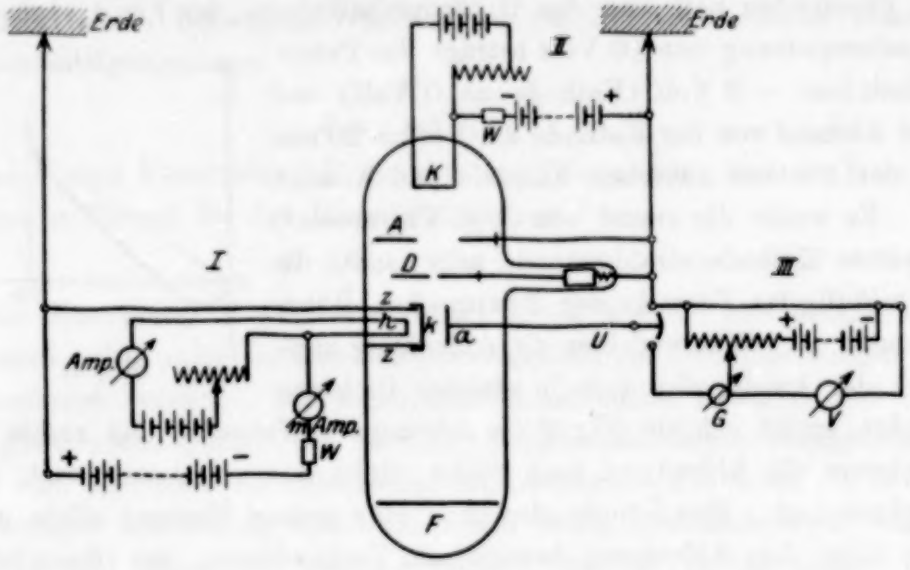


Fig. 2.

Bombardement (h war ein zickzackartig gebogener Wolframdraht, um die magnetischen Störungen möglichst zu vermeiden). Der Nickelblechzylinder z nebst Oxydkathode k war geerdet, der Glühdraht h erhielt das für die betreffende Temperatur von k erforderliche negative Potential. Elektrische oder magnetische Kraftlinien konnten bei dieser Anordnung weder in den Raum zwischen k und a noch sonst irgendwo in die Kathodenstrahlbahn dringen, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde.

Durch die indirekte Heizung von k waren also die Niveauflächen, wenn man von den Randwirkungen absieht, zu k und a parallele Ebenen.

Es mag noch bemerkt werden, daß die Spannung zwischen h und k 3000 bis 10000 Volt betrug. Die Spannung, die den Kathodenstrahl erzeugte, hatte bei der hier benutzten Entfernung von Kathode K bis

[1]) G. Nickel, Diss. Berlin 1922.

Anode $A = 40$ mm einerseits und Anode A bis Fluoreszenzschirm $F = 340$ mm andererseits eine untere Grenze von 2000 Volt. Unterhalb dieser Spannung war der vom Strahl erzeugte Fluoreszenzfleck zu schwach und seine Ränder zu unscharf, um genaue Ablesungen zu gewährleisten[1]). Von wesentlicher Bedeutung sind außerdem noch die Maße des Ablenkungskondensators: Elektrodendurchmesser 20 mm, Abstand 10, 12 und 15 mm (für drei verschiedene Versuchsreihen). Die Platinblechkathode k war $^3/_{100}$ mm stark, ein weiteres kreisrundes Platinblech von derselben Stärke, aber nur 1 cm Durchmesser war auf k konzentrisch aufgeschweißt. Erst dadurch wurde eine konstante Temperatur von k erreicht, da die Elektronen von h mehr auf die Mitte von k aufprallten und die Wärmeleitung des Randes recht erheblich war.

Messungen. Die Evakuierung des Versuchsrohrs geschah mit sämtlichen Hilfsmitteln der modernen Hochvakuumtechnik, trotzdem dauerte es etwa 15 Stunden, ehe das nötige Vakuum von $< 1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg-Druck erreicht war. Der Raumladungsstrom war unter diesen Bedingungen völlig konstant. Die Messungen wurden nun in folgender Weise ausgeführt. Das Diaphragma wurde zunächst so lange verschoben, bis der Kathodenstrahl gerade die Kathode k streifte, was man an bläulicher Fluoreszenz der Oxydschicht sowie auch an dem der Kathode zugekehrten Rand des Fluoreszenzfleckes auf dem Schirm erkennen konnte. Diese Stelle wurde am Ansatzrohr, in dem sich der Eisenkern für die magnetische Verschiebung befand, als Nullpunkt des Diaphragmas und gleichzeitig des Kathodenstrahles festgelegt und von hier aus die verschiedenen Abstände gemessen, in denen der Kathodenstrahl von k entfernt durch den Ablenkungskondensator ging. Es sei im folgenden dieser Abstand einfach als Entfernung des Kathodenstrahles von der Glühkathode K bezeichnet. Für eine bestimmte Entfernung des Kathodenstrahles wurde dann bei der Anodenspannung $E = 0$ Volt die Nullstellung des Kathodenstrahlbildes auf dem mit einer Skale versehenen Fluoreszenzschirm abgelesen. Der Heizstrom war dabei eingeschaltet. Darauf wurde für verschiedene Spannungen E von 0 und 100 Volt zwischen k und a die Ablenkung des Kathodenstrahles — von der Nullstellung an gerechnet — gemessen, zuerst bei kalter Kathode k, unmittelbar danach bei glühender Kathode, indem einfach die negative Hochspannung an h gelegt wurde. Aus fünf Ablenkungsbestimmungen für jeden Wert von E wurde der Mittelwert gebildet. Dieselbe Meßreihe wiederholte sich für vier bis fünf

[1]) Siehe auch P. Lenard, Ann. d. Phys. **42**, 366, 1903.

Tabelle 1.

Temperatur 900° C.

Ablenkung (n mm) bei glühender Kathode k Abstand des Strahles von k						Ablenkung bei kalter Kathode k Abstand des Strahles von k					
E_A (Volt)	0,5	2	5	6	7	E_A (Volt)	0,5	2	5	6	7
0	— 1,2	— 1,0	— 0.5	— 0,5	0	0	0	0	0	0	0
5	— 0,5	+ 0,8	+ 1,0	+ 1,5	+ 1,5	5	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0
10	+ 1,5	+ 1,5	+ 2,0	+ 2,0	+ 2,0	10	1,5	1,8	2,0	2,0	2,0
20	2.8	3,5	3,5	3,5	3,5	20	2,8	3,0	3,5	3,5	3,5
30	5	5	5	5.5	5,5	30	4,2	4,8	5,0	5,0	5,0
40	7	8	8,5	9,0	9,0	40	5,5	6,0	7,0	8,0	8,0
50	10	11	11	11	—	50	7,0	7,0	8,5	10	—
60	17,5	13	13	13	—	60	9	9	10	11	—
70	16	16	16	16	—	70	10,5	11	13	13	—
120	24	24	—	—	—	120	15	18	—	—	—

Tabelle 2.

Temperatur 950° C.

Ablenkung bei glühender Kathode k Abstand des Strahles von k					Ablenkung bei kalter Kathode k Abstand des Strahles von k				
E_A (Volt)	0,5	2	4	5	E_A (Volt)	0,2	2	4	5
0	— 1,5	— 1,0	— 1,0	— 1,0	0	0	0	0	0
5	— 1,0	0	+ 0,5	+ 1,0	5	0,6	1,0	1,0	1,0
10	0	+ 1,0	+ 1,0	+ 1,0	10	1,8	1,8	2,0	2,0
20	+ 2,5	+ 3,5	+ 4,0	+ 3,5	20	3,0	3,0	3,5	3,5
30	5,0	5,5	5,5	5,5	30	4,5	4,5	4,8	4,8
40	7,0	7,5	7,5	7.5	40	6,0	6,0	7,0	7,0
50	10,5	10,5	10,0	10,0	50	7,0	8,0	9,0	9,5
60	11,5	12,5	12,0	12,0	60	9,0	11,0	11,0	11,0
70	15	15,5	16,0	16,0	70	10,5	13,0	13,5	13,5
110	22,0	22,5	22,0	—	110	16	19,0	19,0	—

Tabelle 3.

Temperatur 1120° C.

Ablenkung bei glühender Kathode k Abstand des Strahles von k						Ablenkung bei kalter Kathode k Abstand des Strahles von k					
E_A (Volt)	0,6	1	2	4	6	E_A (Volt)	0,6	1	2	4	6
0	— 1,8	— 1.0	— 0,5	— 0,5	— 0,5	0	0	0	0	0	0
5	— 1,5	0	+ 1,0	+ 1,5	+ 1,5	5	0,5	0,5	0,5	0,7	1,0
10	— 0,5	+ 1,0	+ 2,0	+ 3,0	+ 3,0	10	1,0	1,0	1,0	1,2	2,0
20	+ 2,0	+ 2,5	+ 4,0	+ 5,0	+ 5,0	20	2,0	2,0	2,0	3,0	3,5
30	4,0	4,5	6,0	7,0	7,5	30	3,0	3,5	4,0	4,0	5,0
40	7,0	7,5	9,0	9,0	9,0	40	4,5	5,0	5,0	6,0	7,0
50	9,0	9,5	11,0	11,5	13,0	50	6,0	6,0	7,0	7,5	8,0
60	11,0	11.0	13,0	13,5	15,0	60	6,5	7,0	8,0	9,0	9,5
70	14,0	14,5	15,0	16,0	—	70	8,0	8,0	9,0	10,0	—
110	22,5	23,0	24,0	25,0	—	110	12,0	12,5	15,0	16,0	—

verschiedene Spaltentfernungen. Dabei blieb die Temperatur von k ungeändert. Ihr Wert wurde mit einem Pyrometer nach Holborn und Kurlbaum bestimmt. Die Potentialverteilung wurde auf diese Art bei verschiedenen Temperaturen der Kathode k gemessen. Nebenstehend einige Ergebnisse (Tabelle 1 bis 3):

Um von den gemessenen Ablenkungen auf den Potentialverlauf schließen zu können, muß man ihre Abhängigkeit von dem Potential kennen. Bei der Braunschen Röhre ist das Spannungsgefälle φ eine lineare Funktion von x (wenn x senkrecht zu beiden Elektroden geht) und die Ablenkung durch die bekannte Beziehnung

$$x = \frac{\Phi}{D}\,\frac{1}{4\,V}\,l\,(2d - l) \tag{4}$$

gegeben (Φ Anodenpotential, D Elektrodenabstand, V die den Kathodenstrahl erzeugende Spannung, l Kondensatorlänge, d Abstand des Kondensatoranfangs zum Fluoreszenzschirm). Für $\frac{\Phi}{D}$ kann man auch $\frac{d\varphi}{dx}$ setzen, da die Potentialfunktion hier die Form $\varphi = \frac{\Phi}{D}\,x$ hat. Also ist die Ablenkung proportional der Feldstärke. Gleichung (4) ist aber unter der Voraussetzung abgeleitet, daß Φ linear ist; im vorliegenden Falle hat jedoch die Potentialfunktion eine ganz beliebige, von vornherein nicht bekannte Form, und man müßte eine allgemeine Beziehung zwischen Ablenkung und Feldstärke benutzen. Indessen beträgt die größte Ablenkung in der nächsten Umgebung der Kathode bei den allein interessierenden niedrigen Anodenspannungen nach Tabelle 3 nur 1,8 mm. Berücksichtigt man, daß der Abstand des Fluoreszenzschirmes vom Kondensator 30 cm und die Länge des Kondensators 2 cm beträgt (s. Fig. 2), so kann man in erster Annäherung für das Gebiet, durch das der Kathodenstrahl im Kondensator geht, den Potentialverlauf als linear annehmen, und einfach nach Gleichung (4) die Ablenkung proportional $\frac{d\varphi}{dx}$ setzen. Nur ist $\frac{d\varphi}{dx}$ hier nicht konstant, sondern eine Funktion $f(x)$ des Abstandes von der Kathode und somit

$$\varphi = \int f(x)\,dx$$

$f(x)$ ist direkt durch die Beobachtung gegeben und in den folgenden Fig. 3, 4 und 5 durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben. Der Potentialverlauf ergibt sich einfach durch graphische Integration.

Wenn zwischen den Elektroden keine Potentialdifferenz liegt, ist nur ein durch die in den Raum mit ihrer Austrittsgeschwindigkeit treten-

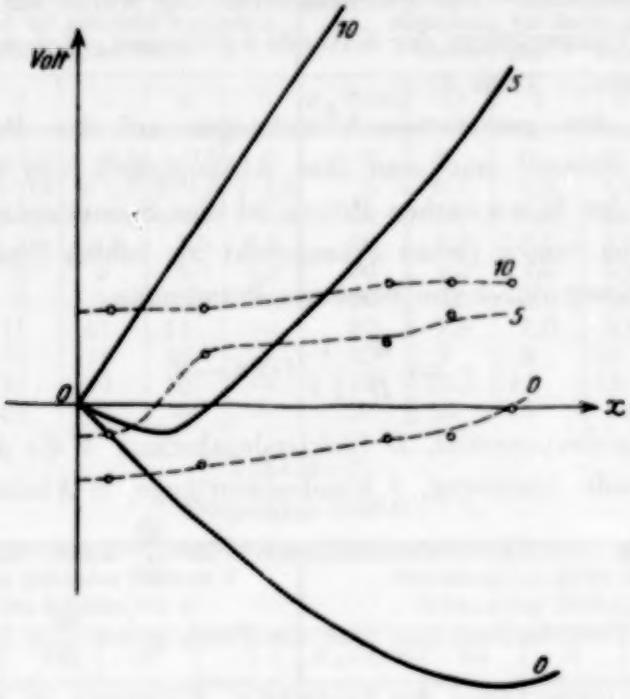


Fig. 3.

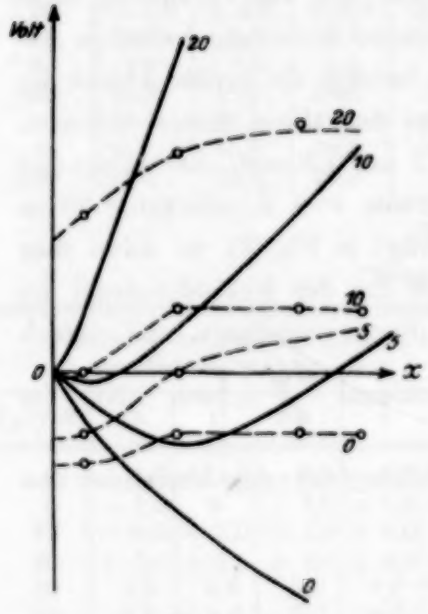


Fig. 4.

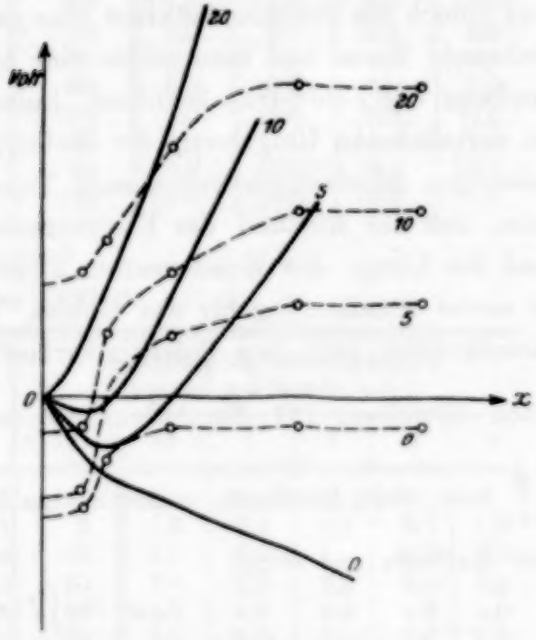


Fig. 5.

den Elektronen bedingtes negatives Potential vorhanden. Bei 900° C befindet sich das Potentialminimum in einem Abstand von 7 mm von der

Kathode. Bei den höheren Temperaturen ist das Minimum noch weiter von der Kathode fortgerückt, wie leicht erklärlich, konnte indessen nicht beobachtet werden, da der Kathodenstrahl dann nicht mehr den Fluoreszenzschirm traf. Bei 5 Volt Spannung tritt bei allen drei Temperaturen sehr deutlich der Raumladungseffekt auf. Eine Anodenspannung von 10 Volt hat bei 900° C bereits die Raumladung überwunden, der Potentialverlauf ist vollständig linear; bei höheren Temperaturen dagegen tritt der Effekt wegen der vermehrt emittierten Elektronen noch auf. Bei 20 Volt ist er auch bei diesen Temperaturen verschwunden, und nur eine kleine Andeutung in der Nähe der Kathode vorhanden. Bei höheren Anodenspannungen ist der Potentialverlauf bei allen drei Temperaturen linear und nicht besonders eingezeichnet.

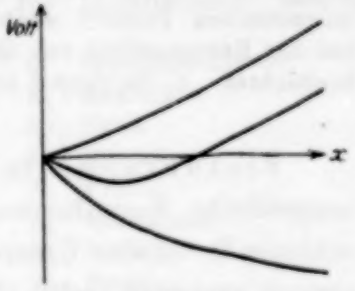


Fig. 6.

Zum Vergleich sei eine Figur, die der bereits erwähnten Arbeit von T. Fry[1]) entnommen ist, wiedergegeben, in der die aus den theoretischen Betrachtungen sich ergebenden drei grundsätzlichen Arten von Potentialkurven gezeichnet sind (Fig. 6). Die Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven ist überraschend gut und wird noch deutlicher, wenn man sich in der Fig. 3, 4 und 5 (S. 344) den Ordinatenmaßstab verkleinert denkt.

Das Ergebnis ist rein qualitativer Natur. Eine quantitative Auswertung der Messungen war wegen der völlig unbestimmbaren Randwirkungen des Kondensatorfeldes bei der hier benutzten Anordnung nicht angebracht.

[1]) T. Fry, Phys. Rev. **17**, 441, 1921.

Die elektrische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Quecksilber.

Von **W. Hanle** in Göttingen.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1925.)

1. Die elektrische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Quecksilber wird untersucht. U. a. wird eine Elliptizität der Fluoreszenzstrahlung beobachtet, die kein elektrischer Kerreffekt ist. Eine quantentheoretische Deutung sämtlicher Versuche wird gegeben. 2. Versuche in kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern werden beschrieben und gedeutet. 3. Der Faradayeffekt bei der Resonanzlinie von Quecksilber wird bei kleinen magnetischen Feldstärken beobachtet. 4. Es werden einige mathematische Ergänzungen zu dem Elliptizitätseffekt gegeben.

Einführung. In letzter Zeit sind mehrere Arbeiten über die magnetische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz erschienen[1]). Diese Untersuchungen sind deshalb so interessant, weil sie erstens gestatten, sehr kleine durch ein Magnetfeld bewirkte Frequenzaufspaltungen noch nachzuweisen, und zweitens wichtige Aufschlüsse über den Leuchtvorgang geben. Es lag nun nahe, mit dieser Methode auch kleine elektrische Aufspaltungen zu untersuchen. Bekanntlich ist die elektrische Aufspaltung (Starkeffekt) bei allen Atomen mit Ausnahme von Wasserstoff bei den Resonanzlinien sehr klein. Gemessen wurde diese Aufspaltung bis jetzt überhaupt nur bei den *D*-Linien von Na, doch beträgt sie nach Versuchen von Ladenburg[2]) 0,01 Å.-E. für 100000 Volt/cm. Bei der Resonanzlinie von Quecksilber ist die Aufspaltung noch viel kleiner, wie aus Versuchen von Paschen und Gerlach[3]) folgt. Ihre Methode zur Messung kleiner Aufspaltungen bestand in dem Nachweis der durch die Aufspaltung verursachten Verbreiterung der Linie und erlaubte, noch eine Aufspaltung von $5 \cdot 10^{-5}$ Å zu erkennen. Ihr Resultat war im Falle elektrischer Felder nur ein negatives. Bei 14000 Volt/cm war die Aufspaltung sicher kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ Å. Die Methode der Polarisationsbeobachtung ist nun viel empfindlicher. Daher wurde mit ihr in der im folgenden beschriebenen Weise erneut nach dem Starkeffekt bei der Hg-Resonanzlinie gesucht.

---

[1]) Siehe die Literaturangaben in Hanle, Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 4.

[2]) Ladenburg, ZS. f. Phys. **28**, 51, 1924.

[3]) Paschen und Gerlach, Phys. ZS. **15**, 489, 1914.

Versuchsanordnung. Das Licht einer Quarzquecksilberlampe Q wurde durch einen lichtstarken Quarzmonochromator zerlegt, und gleichzeitig wurden durch einen Kalkspat K_1 von jeder Spektrallinie zwei senkrecht zueinander polarisierte Bilder erzeugt. Durch den Spalt Sp_2 wurde der eine polarisierte Strahl der Linie 2536,7 ausgefiltert. Dann wurde er durch die Flußspatlinse L_4 parallel gemacht und fiel durch die Blende Sp_3 in das Starkeffektgefäß. Dieses war ähnlich gebaut wie das Gefäß, welches Ladenburg zu seinen Untersuchungen über den Starkeffekt an den D-Linien von Na benutzt hatte. Es bestand aus einem Glasrohr von 47 mm Durchmesser, in welches zwei halbkugelförmige Elektroden mit einem Stiel aus Messing eingekittet waren. Ihr Durchmesser betrug

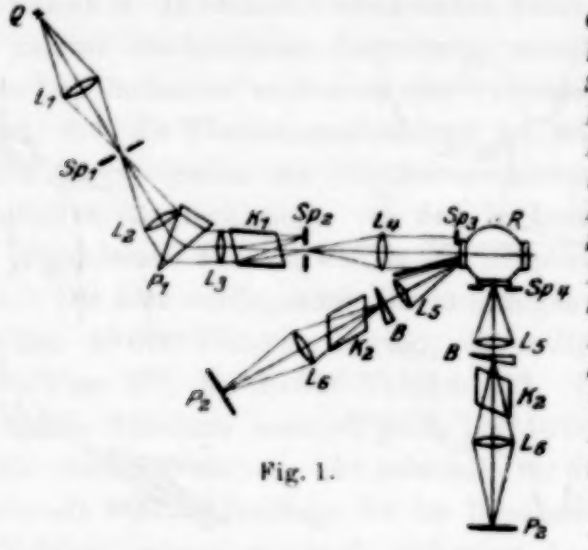


Fig. 1.

Q	Quecksilberlampe
L_1	Quarzlinse
Sp_1	Spalt
L_2	Quarzlinse
P_1	Prisma
L_3	Quarzlinse
K_1	Kalkspat
Sp_2	Spalt
L_4	Flußspatlinse
Sp_3	Spalt
R	Resonanzgefäß
Sp_4	Spalt
L_5	Flußspatlinse
B	Babinet
K_2	Kalkspat
L_6	Quarzlinse
P_2	Photographische Platte

34 mm. Sie waren an der Peripherie gut abgerundet, auf Hochglanz poliert und in der aus der Figur ersichtlichen Weise auf der Rückseite und am Rande mit einer dünnen Glashaut überzogen. Der Abstand der Elektroden variierte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 2,5 und 7 mm.

Der Primärstrahl trat durch ein Quarzfenster in das Gefäß ein und durch ein zweites Quarzfenster wieder aus. Ein drittes Quarzfenster war senkrecht dazu angebracht. Auf diese Weise war es möglich, erstens die Fluoreszenzstrahlung in einem Winkel von etwa 25° zur Einstrahlrichtung, zweitens die Fluoreszenzstrahlung senkrecht zur Einstrahlrichtung und drittens das nicht absorbierte Primärlicht zu beobachten. Zur Untersuchung der Polarisationsverhältnisse wurde das Sekundärlicht vermittelst der Flußspatlinse L_5 parallel gemacht und fiel auf einen Babinet B. Letzterer wurde durch einen Nicol hindurch mit einer Quarzlinse L_6 photo-

graphiert. Das Starkeffektgefäß befand sich im Mittelpunkt einer Spule, durch welche das Erdfeld kompensiert wurde.

Versuche im elektrischen Felde. Das elektrische Feld stand bei allen Versuchen vertikal. Die Feldstärke betrug 100000 Volt/cm bei einer Spannung von 30000 Volt und einem Plattenabstand von $^1/_3$ cm. Variiert wurden die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes und die Beobachtungsrichtung.

Versuch 1. Der elektrische Vektor E des einfallenden Lichtes steht vertikal ($// z$). Beobachtet wird senkrecht hierzu und zum Strahlvektor ($// y$), also in der x-Richtung. Die Fluoreszenzstrahlung ist dann mit Feld und ohne Feld linear polarisiert.

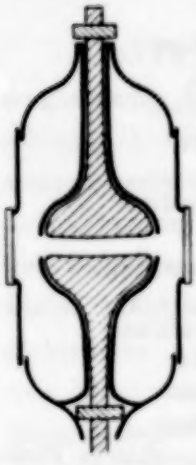


Fig. 2.

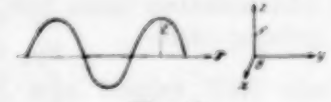


Fig. 3.

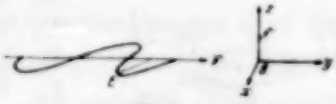


Fig. 4.

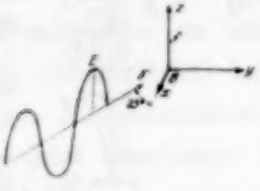


Fig. 5.

Fig. 6.

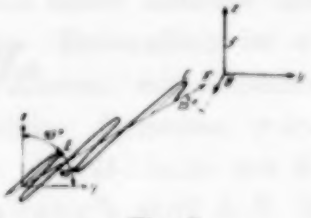


Fig. 7.

Versuch 2. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes steht horizontal ($// x$). Beobachtet wird wieder in der x-Richtung. Dann ist ohne Feld die Fluoreszenz schwach und fast vollständig unpolarisiert. Durch das elektrische Feld wird sie um ein Vielfaches verstärkt und gleichzeitig stark polarisiert. Der elektrische Vektor des Fluoreszenzlichtes schwingt horizontal ($// y$).

Bei den folgenden Versuchen wurde in einem Winkel von 25° zur Einstrahlrichtung beobachtet.

Versuch 3. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes steht vertikal ($// z$). Dann ist die Fluoreszenzstrahlung mit und ohne Feld linear polarisiert wie im ersten Versuch.

Versuch 4. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes steht horizontal. Dann ist das Fluoreszenzlicht ohne Feld ebenfalls in der

Horizontalebene polarisiert, durch das elektrische Feld wird die Polarisation etwas verstärkt.

Versuch 5. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes bildet einen Winkel von 45° mit der Vertikalen. Dann ist die Fluoreszenz ohne Feld ebenfalls in der 45°-Ebene polarisiert (da in der Einstrahlrichtung selbst nicht beobachtet werden kann, stimmt der Winkel aus Gründen der Perspektive nicht genau mit 45° überein, doch liegt der Unterschied innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung). Im elektrischen Felde wird die Fluoreszenzstrahlung völlig depolarisiert. Alle diese Beobachtungen sind bei einer Feldstärke von 100000 Volt/cm gemacht.

Versuch 6. In kleineren elektrischen Feldern ist die Depolarisation bei der zuletzt beschriebenen Anordnung unvollständig. Außer dieser teilweisen Depolarisation wird noch eine Verschiebung der Babinetstreifen beobachtet, d. h. die Fluoreszenzstrahlung ist teilweise elliptisch polarisiert. Der Richtungssinn der Streifenverschiebung, also auch derjenige der Elliptizität, ist unabhängig von dem Richtungssinn des elektrischen Feldes. Bei kleinen Feldern wächst die Elliptizität sehr stark mit dem Felde an. Die hier vorliegenden Beobachtungen gestatten nur rohe Angaben. Bei 10000 Volt/cm beträgt die Elliptizität etwa 10°, bei 20000 Volt/cm 25°, bei 30000 Volt/cm 60°. Bei noch höheren Feldstärken ist die Zunahme weniger groß, bei 40000 Volt/cm beträgt die Elliptizität etwa 70° und erreicht jedenfalls für relativ große Feldstärken nicht mehr als 90°. Allerdings ist die Depolarisation bei Feldern über 40000 Volt/cm schon so groß, daß eine Ausmessung der Streifenverschiebung fast unmöglich wird.

Deutung und Diskussion der Versuche in elektrischen Feldern. Wir wollen nun versuchen, eine Deutung der Meßergebnisse in elektrischen Feldern an Hand der klassischen Theorie zu geben. Hierbei entsteht sogleich eine Schwierigkeit bei der Frage, was für ein klassisches Ersatzmodell wir unseren Vorstellungen zugrunde legen wollen. Im Falle der magnetischen Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz war eine theoretische Betrachtung der Erscheinungen sehr einfach zu geben, da die Wirkung eines Magnetfeldes auf jedes Elektronensystem die gleiche ist, nämlich nur darin besteht, daß das gesamte System eine Präzessionsbewegung um das Magnetfeld macht, ohne seine Struktur zu ändern. So wurde z. B. die Depolarisation und die Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld einfach unter Zugrundelegung eines isotropen Oszillators, dem einfachsten klassischen Ersatzmodell, berechnet. Für einen aniso-

tropen oder einen anharmonischen Oszillator würde sich genau dieselbe Depolarisation und Drehung ergeben.

Anders für elektrische Felder. Hier ist die Art der Einwirkung ganz davon abhängig, was für ein Modell benutzt wird. Ein harmonischer isotroper Oszillator z. B. ändert im elektrischen Felde nur seinen elektrischen Schwerpunkt, dagegen nicht seine Frequenz. D. h. die Strahlung eines solchen Oszillators wird durch ein elektrisches Feld überhaupt nicht beeinflußt. Wir müssen also unsere Modellvorstellung ändern. Wir betrachten mit Voigt einen anharmonischen Oszillator. Dieser erhält im elektrischen Felde verschiedene Frequenz, je nachdem er parallel oder senkrecht zum Felde schwingt, d. h. der Oszillator wird anisotrop. Schwingt er, wie in unserem Falle, ursprünglich schief zu den Feldlinien, so erhalten seine Komponenten parallel und senkrecht zur Feldrichtung verschiedene Frequenz. Daher setzen sie sich nur im ersten Augenblick zu einer linearen Schwingung zusammen. Nach einiger Zeit sind ihre Schwingungen gegeneinander phasenverschoben, daher ist die Resultierende keine Gerade, sondern eine Ellipse, das Licht wird elliptisch. Mit der Zeit wächst die Phasenverschiebung und damit die Elliptizität. Ferner muß man berücksichtigen, daß die Amplituden infolge der Strahlungsdämpfung mit der Zeit abklingen. Alles in allem ergibt sich folgendes Bild. Der anharmonische Oszillator schwingt im elektrischen Felde allmählich elliptisch und verkleinert gleichzeitig seine Amplitude. Die Ausstrahlung erhält man, wenn man alle Schwingungen von verschiedener Elliptizität und Amplitude addiert, wie sie etwa in Fig. 8 gezeichnet sind. Die resultierende Strahlung ist dann teilweise depolarisiert, und der polarisierte Anteil ist elliptisch. Eine genaue Rechnung ergibt für den Polarisationsgrad

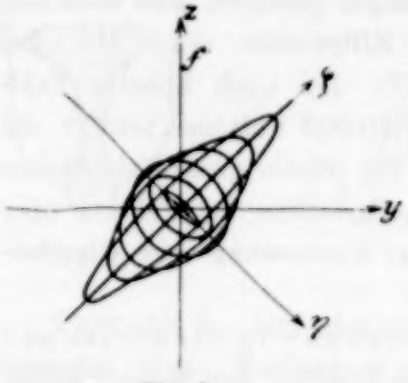


Fig. 8.

$$\pi = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta}{k}\right)^2}}$$

und für die Elliptizität δ

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta}{k},$$

hierin ist k die Dämpfungskonstante, Δ die Aufspaltung im elektrischen Felde.

Mit dieser Formel läßt sich nun aus den Beobachtungen die Aufspaltung im elektrischen Felde berechnen. Bei 20000 Volt betrug die Elliptizität etwa 20°. Die Dämpfungskonstante ist aus der Drehung der Polarisationsebene oder der Depolarisation im Magnetfeld bekannt. Ihr Wert beträgt $10^{+7}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Hieraus berechnet sich eine Aufspaltung von $0{,}5 \cdot 10^{7}\,\mathrm{sec}^{-1}$ oder in Wellenlängen 10^{-5} Å. Dies entspricht einer Aufspaltung in einem Magnetfeld von 1,5 Gauß.

Über die Abhängigkeit der Aufspaltung vom elektrischen Felde läßt sich folgendes sagen. Der Sinn der Streifenverschiebung, also der Sinn der Elliptizität, ist unabhängig von dem Richtungssinn des elektrischen Feldes. Daher ist die Aufspaltung sicher eine gerade Funktion der Feldstärke. Die bisher allerdings mehr qualitativen Beobachtungen lassen sich durch eine quadratische Abhängigkeit am besten deuten. Dies steht in Einklang sowohl mit den Beobachtungen von Ladenburg an den *D*-Linien als auch mit den Folgerungen aus der Voigtschen Theorie des anharmonischen Oszillators.

Aus der Formel ist ferner zu entnehmen, daß für sehr kleine elektrische Felder die Elliptizität linear mit der Aufspaltung, also nach obigem quadratisch mit der Feldstärke, für größere Felder langsamer ansteigt und für sehr große Feldstärken einem Grenzwert von 90° zustrebt. Die Beobachtungen ergeben ebenfalls, daß die Zunahme der Streifenverschiebung bei höheren Feldstärken immer langsamer erfolgt. Die größte beobachtete Elliptizität beträgt 70°.

Die klassische Theorie des anharmonischen Oszillators ist also imstande, den Elliptizitätseffekt wiederzugeben. Dagegen scheint sie bei der Deutung des zweiten Versuchs vollständig zu versagen. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes steht hier senkrecht zum elektrischen Felde. Dieses ändert nach der oben entwickelten klassischen Theorie nur seine Frequenz, nicht seine Schwingungsrichtung. Also dürfte der Polarisationszustand des Fluoreszenzlichtes durch das elektrische Feld nicht beeinflußt werden, speziell in unserer Beobachtungsrichtung müßte die Fluoreszenz mit und ohne Feld unpolarisiert sein. Die Beobachtung zeigt aber, daß die Fluoreszenz durch das elektrische Feld in der Horizontalebene stark polarisiert wird. Nun ist allerdings die Fluoreszenz schon ohne Feld, wenn auch ganz schwach, polarisiert. Diese Polarisation kann nur durch Störungen verursacht sein. Es liegt nun der Einwand nahe, daß auch die durch das Feld verursachte Intensitätsvermehrung und Polarisationserhöhung durch solche Störungen verursacht werden. Daß dem nicht so ist, glaubt der Verfasser durch eine

ausführliche Diskussion über diesen Punkt weiter unten darlegen zu können.

Natürlich wäre ein weiterer experimenteller Entscheid bei der Tragweite der später zu ziehenden Folgerungen sehr erwünscht und durch Beobachtung der Fluoreszenzstrahlung parallel zum Felde möglich. In diesem Falle ist bei Anregung mit linear polarisiertem Licht die beobachtete Fluoreszenzstrahlung ohne Feld wieder linear polarisiert und dürfte nach der klassischen Theorie durch das elektrische Feld in ihrem Polarisationszustand nicht beeinflußt werden. Nach dem oben beschriebenen Versuch bei Beobachtung senkrecht zum Felde wird aber eine Veränderung in Gestalt einer Depolarisation zu erwarten sein. Wegen äußerer Umstände mußte die Arbeit vorzeitig abgebrochen werden, doch sind solche Versuche mit Beobachtung parallel zum Felde neuerdings in Angriff genommen.

Auch ohne diesen Kontrollversuch können aus den Beobachtungen senkrecht zum Felde eindeutige Schlüsse gezogen werden. Theoretisch dürfte ja in dieser Richtung überhaupt keine Fluoreszenz ausgestrahlt werden, wenn man den Betrachtungen einen isotropen Oszillator zugrunde legt. Die tatsächlich beobachtete Strahlung kann nun verschiedene Ursachen haben, Fehler der Perspektive, Stöße der Atome, sekundäre und tertiäre Resonanz, falsches Licht u. a. Die sperspektivische Beobachtung läßt sich nie ganz vermeiden, da man eben mit endlichen Öffnungswinkeln arbeiten muß. Durch Stöße kann die durch die Anregung gegebene Vorzugsrichtung der Resonatoren gestört und dadurch Ausstrahlung auch in der Beobachtungsrichtung bewirkt werden. Dasselbe gilt von sekundärer und tertiärer Fluoreszenz, diese kann sogar polarisiert sein, und zwar hängt dies von den geometrischen Verhältnissen im Resonanzgefäß ab. Auch das falsche Licht kann polarisiert sein. Wenn man den Dampfdruck erniedrigt und durch gute Justierung falsches Licht möglichst abzublenden sucht, wird tatsächlich die Polarisation ohne Feld nahezu unmerklich.

Daher scheint dem Verfasser der Schluß berechtigt, daß die Polarisation der Resonanzfluoreszenz ohne Feld auf Störungen beruht. Somit bleibt nur die Polarisation durch das elektrische Feld bestehen, und dieses widerspricht, wie oben ausgeführt, den klassischen Modellvorstellungen.

Dies zwingt uns, den Boden der klassischen Theorie zu verlassen und uns der Quantentheorie zuzuwenden. Wir behandeln zuerst den Fall relativ großer Felder. Das Aufspaltungsschema von 2536,7 im elektrischen Felde ist in Fig. 9 dargestellt. Das Grundniveau ist nicht

aufgespalten. Das obere Niveau ist in drei Einzelniveaus aufgespalten, von denen zwei energetisch zusammenfallen, sich aber durch die verschiedene Einstellung der Atome gegenüber dem Felde unterscheiden. Von den oberen Niveaus sind drei Übergänge möglich, die zwei σ-Komponenten und eine π-Komponente ergeben. Die σ-Komponenten, welche von den energetisch gleichen Niveaus ausgehen, haben auch gleiche Energie, aber wegen der verschiedenen Einstellung der Atome verschiedenen Polarisationszustand, sie sind links und rechts zirkular polarisiert. Weil ein Atom nicht in gleicher Zeit verschiedene Einstellungen gegenüber dem Felde haben kann, entsprechen die Niveaus mit $m = +1$ und $m = -1$ zwei verschiedenen Atomen. Die Frage ist nun die, ob die Strahlungen dieser beiden Atome miteinander interferieren. Auf diesen sehr wichtigen Punkt hat uns freundlicherweise Herr Pauli-Hamburg aufmersam gemacht. Interferieren die beiden Schwingungen, so ist ihre Resultante eine lineare Schwingung in der Richtung des elektrischen Vektors des anregenden Lichtes, und die Ausstrahlung muß in der Feldrichtung linear polarisiert sein. Interferieren sie nicht, so muß die Austrahlung links und rechts zirkular polarisiert, d. h. soviel wie unpolarisiert sein. Aus versuchstechnischen Gründen wurde nicht in der Feldrichtung, sondern senkrecht dazu in Richtung des elektrischen Vektors des einfallenden Lichtes beobachtet. Hier muß im Falle der Kohärenz der zirkularen Schwingungen die Ausstrahlung unpolarisiert, im Falle der Inkohärenz in der Horizontalebene linear polarisiert sein. Das letztere entspricht ganz den Beobachtungen. D. h. also, die von zwei verschiedenen Atomen ausgesandten links und rechts zirkular polarisierten Schwingungen gleicher Frequenz interferieren nicht untereinander.

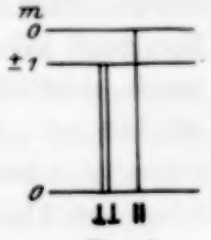


Fig. 9.

Auch alle anderen Versuche lassen sich quantentheoretisch deuten. Wir wollen sie der Reihe nach durchsprechen.

Versuch 1. Es wird im elektrischen Felde die π-Komponente angeregt und wieder ausgsstrahlt, daher ist das in der x-Richtung beobachtete Fluoreszenzlicht linear polarisiert.

Versuch 2. Es werden die σ-Komponenten angeregt. Sie strahlen in der Ebene der zirkularen Schwingungen linear polarisiertes Licht aus.

Versuch 3. Wie bei Versuch 1.

Versuch 4. Hier werden wieder die σ-Komponenten angeregt und strahlen in der Ebene der zirkularen Schwingungen linear polarisiertes

Licht aus. Auch ohne Feld ist hier die Strahlung polarisiert. Die kleine Verstärkung der Polarisation im elektrischen Felde rührt davon her, daß man nicht direkt in der Einstrahlrichtung beobachtet und daher der Effekt von Fall 2 sich teilweise überlagert.

Versuch 5. Bei relativ großen Feldern werden π- und σ-Komponenten in gleicher Stärke angeregt und geben zusammen unpolarisiertes Licht. Die Notwendigkeit der Depolarisation folgt schon aus der Inkohärenz der Komponenten.

Die Quantentheorie ist also in der Lage, sämtliche Erscheinungen in starken elektrischen Feldern zu deuten, indem sie eine Aufspaltung der feldlosen Terme in verschiedene Einzelterme annimmt, die sich durch ihre Einstellung gegenüber dem elektrischen Felde (Richtungsquantelung) und teilweise auch durch ihre Energie unterscheiden. Diese Richtungsquantelung im elektrischen Felde ist zunächst unabhängig von der Größe des Feldes. Die einfachste Annahme wäre, daß sie schon in den kleinsten Feldern vollständig ist, und eine Folge davon, daß niemals die σ-Komponenten unter sich oder π- und σ-Komponenten interferieren könnten. Nun zeigt jedoch der Ellipdizitätseffekt, welcher in Versuch 6 beschrieben wurde, deutlich, daß eine solche Interferenz von π- und σ-Komponenten möglich ist. Um also nicht in Widerspruch mit diesem Experiment zu kommen, müssen wir die Annahme einer vollständigen Richtungsquantelung bei kleinen Feldern fallen lassen. Wir kommen vielmehr zu dem Ergebnis, daß die Richtungsqantelung bei solchen Feldstärken nicht oder nur teilweise vorhanden ist, bei denen die Dämpfungskonstante größer oder vergleichbar ist mit der Frequenzaufspaltung. Für größere Feldstärken wird bei diesem Versuch die (auch klassisch berechenbare) Depolarisation durch die Frequenzaufspaltung so groß, daß keine Möglichkeit besteht, hier für oder gegen die Richtungsquantelung zu entscheiden.

Andererseits ist die Depolarisation in Versuch 2 ein direktes Maß für die Stärke der Richtungsquantelung. Aus der Feldstärke, bei welcher hier die Depolarisation beträchtlich wird, folgt der Satz: Die Richtungsquantelung tritt dann ein, wenn die Dauer der durch das Feld neu hinzukommenden Periode vergleichbar wird mit der Lebensdauer des Anregungszustandes.

Die Untersuchung der Polarisationserscheinungen im elektrischen Felde bietet eine Möglichkeit, das allmähliche Einsetzen der Richtungsquantelung genau zu verfolgen und zu studieren. Man muß nur die Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom elektrischen Felde in Versuch 2 genau messen. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom magneti-

schen Felde ist schon sehr genau untersucht, und zwar für den Fall, daß die beiden σ-Komponenten beobachtet wurden. Die Verhältnisse liegen aber hier sehr ungünstig, weil sich zwei Effekte überlagern, erstens die Depolarisation, die mit der (auch klassisch zu erwartenden) Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld verbunden ist, und zweitens die Depolarisation, die von dem Einsetzen der Richtungsquantelung herrührt. Im elektrischen Felde fällt nun die Drehung und die damit verbundene Depolarisation weg, da die beiden σ-Komponenten gleiche Frequenz haben, und es bleibt nur die Depolarisation infolge der Richtungsquantelung.

Einwände. Es ist notwendig, einem Einwand zu begegnen, der gegen die Deutung des Elliptizitätseffektes als Starkeffekt erhoben werden kann. Es bestände nämlich die Möglichkeit, daß die beobachtete Elliptizität durch eine elektrische Doppelbrechung im Quarz oder im Hg-Dampf verursacht wird (elektrischer Kerreffekt). Das Licht durchsetzt zweimal eine Quarzplatte. Im elektrischen Felde zeigen die meisten Gläser eine mehr oder minder große Doppelbrechung. Die Quarzplatte, um die es sich hier handelt, befindet sich allerdings nicht direkt im elektrischen Felde zwischen den Elektroden, immerhin könnte die Streuung des Feldes genügen, um eine Doppelbrechung von der beobachteten Größe zu erzeugen. Diese Doppelbrechung müßte nun für alle Teile der Linie gleich sein. Es wurde daher einfach das durchgehende Licht, welches ebenfalls zwei Quarzplatten durchsetzt, auf eine Elliptizität im elektrischen Felde untersucht. Davon war keine Spur vorhanden. Hiermit ist dieser Einwand hinfällig geworden.

Wichtiger ist es, die zweite Möglichkeit zu untersuchen, daß die beobachtete Doppelbrechung ein elektrischer Kerreffekt im Hg beim Durchgang des Lichtes durch den Hg-Dampf im Starkeffektgefäß sei. Hierfür können drei Gegenbeweise erbracht werden. Erstens ist der analoge Fall bei magnetischen Feldern in einer früheren Arbeit des Verfassers behandelt und genau bekannt. Es handelte sich damals darum, ob der Dreheffekt nicht in einem Faradayeffekt beim Durchgang des Lichtes durch den Hg-Dampf im Magnetfeld besteht. Durch eingehende Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß dies nicht zutrifft. Wie in einem Anhang zu vorliegender Arbeit noch deutlicher gezeigt wird, ist die Dispersionserscheinung im Magnetfeld, also der Faradayeffekt, viel kleiner als der Dreheffekt bei der Fluoreszenz. Es ist nun ziemlich sicher, daß dies auch für elektrische Felder gilt, daß also auch dort die Dispersionserscheinung, der elektrische Kerreffekt, viel kleiner ist als die Fluoreszenzerscheinung, der Elliptizitätseffekt.

Ein zweiter Gegenbeweis wurde experimentell auf folgende Weise erbracht. In den Sekundärstrahlengang wurde ein Absorptionsgefäß, in welchem sich Quecksilberdampf von niederem Druck befand, eingeschaltet und hierdurch der Kern der Resonanzlinie wegabsorbiert. Wenn nun der Elliptizitätseffekt eine elektrische Doppelbrechung im Quecksilberdampf wäre, so müßte sich die Größe der Elliptizität bei diesem Versuch ändern. Tatsächlich aber wurde nur die Intensität auf einen Bruchteil geschwächt, die Größe der Streifenverschiebung und damit der Elliptizität blieb dieselbe.

Ein dritter Gegenbeweis wurde dadurch geliefert, daß der Lichtweg im Quecksilberdampf vergrößert wurde. Die Dispersionserscheinung muß mit der Größe dieses Lichtweges wachsen. Die Fluoreszenzerscheinung ist nur abhängig von der Dauer des Fluoreszenzaktes, also der Lebensdauer. Daher läßt sich durch Vergrößerung des Lichtweges im Quecksilberdampf zwischen Dispersionserscheinung und Fluoreszenzerscheinung entscheiden. Die Anordnung wurde so getroffen, daß der Primärstrahl entweder durch die Blende B_1 oder B_2 in das Starkeffektgefäß eintreten konnte. Auf diese Weise war es möglich, den mittleren Lichtweg des Primärstrahls und des Sekundärstrahls im Quecksilberdampf zu verdoppeln. Die elektrische Doppelbrechung hätte sich dann ebenfalls verdoppeln müssen. Davon war keine Spur vorhanden. Die Elliptizität war unabhängig von der Größe des Lichtweges. Hiermit ist eindeutig bewiesen, daß der Elliptizitätseffekt wirklich eine Fluoreszenzerscheinung ist.

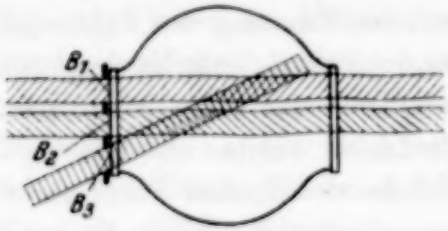


Fig. 10.

Versuche in kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern.

Eine Reihe weiterer Untersuchungen betraf die Polarisationserscheinungen in kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern. Auch hier sollen die einzelnen Möglichkeiten der Reihe nach durchgesprochen werden. Das elektrische Feld stand bei allen Versuchen vertikal ($// z$).

Fall 1. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes steht vertikal ($// z$). Beobachtet wird senkrecht hierzu und zum Strahlvektor ($// x$).

Im elektrischen Felde allein wird also die π-Komponente angeregt und als lineare Schwingung beobachtet.

a) Das Magnetfeld liegt in der x-Richtung ($\mathfrak{H}_1$), dann werden im Magnetfeld die σ-Komponenten angeregt; ihre Ausstrahlung in der x-Richtung ist unpolarisiert. Beobachtet wurde ohne Feld starke Polarisation, in einem elektrischen Felde von 60000 Volt/cm ebenfalls starke Polarisation, in einem Magnetfeld von 1 Gauß starke Depolarisation und in beiden Feldern zusammen wieder erhöhte Polarisation.

b) Das Magnetfeld liegt in der y-Richtung ($\mathfrak{H}_2$). Im Magnetfeld werden die σ-Komponenten so angeregt, daß ihre Ausstrahlung in der x-Richtung in der Vertikalen linear polarisiert ist. In diesem Falle ist

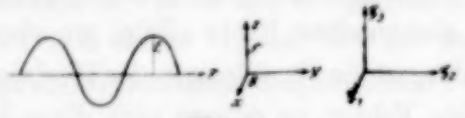


Fig. 11.

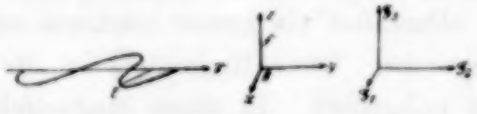


Fig. 12.

also die Polarisation im elektrischen und magnetischen Felde dieselbe, daher auch im kombinierten elektrischen und magnetischen Felde; dieser Fall ist also ganz uninteressant.

c) Das Magnetfeld liegt in der z-Richtung ($\mathfrak{H}_3$). Es wird die π-Komponente angeregt und in der x-Richtung linear polarisiertes Licht ausgestrahlt. Dies ergibt dieselben Verhältnisse wie in 1 b).

Fall 2. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes steht horizontal ($// x$). Beobachtet wird ebenfalls parallel x. Im elektrischen Felde werden die σ-Komponenten angeregt, ihre Ausstrahlung in der x-Richtung ist in der Horizontalebene linear polarisiert.

a) Das Magnetfeld liegt in der x-Richtung ($\mathfrak{H}_1$). Dann wird die π-Komponente angeregt. Es wurde nun folgendes beobachtet. Ohne Felder ist die Fluoreszenz in der x-Richtung schwach und unpolarisiert und bleibt es auch in einem Magnetfeld von 4 Gauß. (Eigentlich dürfte in der x-Richtung überhaupt keine Ausstrahlung erfolgen, was man beobachtet, ist also durch Störungen verursacht, durch sekundäre und tertiäre Resonanz, Wirkung von Stößen, perspektivische Beobachtungsfehler usw.) In einem elektrischen Felde von 60000 Volt/cm wird in Abwesenheit von magnetischen Feldern die Ausstrahlung verstärkt und gleichzeitig

polarisiert. Durch ein Magnetfeld von 1 Gauß wird die Polarisation wieder etwas geschwächt, bei 2 Gauß noch stärker, bei 3 Gauß ist sie schon ganz gering und bei 4 Gauß nahezu verschwunden, Das heißt: Ist das elektrische Feld groß und das magnetische klein, so quanteln sich die Atome im elektrischen Felde, daher werden die elektrischen σ-Komponenten angeregt und hier als linear polarisiertes Licht beobachtet. Ist der Einfluß des magnetischen Feldes stärker als der des elektrischen, so quanteln sich die Atome im magnetischen Felde, daher werden die magnetischen π-Komponenten angeregt und hier als unpolarisiertes Licht beobachtet.

b) Das Magnetfeld liegt in der y-Richtung ($\mathfrak{H}_y$). Dann werden die σ-Komponenten so angeregt, daß die Strahlung in der Vertikalebene polarisiert ist. Im elektrischen Felde allein, wo ebenfalls die σ-Komponenten angeregt werden, ist die Strahlung in der Horizontalebene polarisiert. Kombiniert man beide Felder, so müssen sich diese beiden Einwirkungen überlagern. Hält man das elektrische Feld konstant auf 60 000 Volt/cm und überlagert ihm allmählich ein immer stärkeres magnetisches Feld, so beobachtet man folgendes. Ohne Magnetfeld ist die Strahlung stark in der Horizontalebene polarisiert. In einem Magnetfeld von 1,5 Gauß ist sie noch mäßig stark polarisiert, bei 1 Gauß ist sie nahezu völlig „unpolarisiert[1]), bei 1,5 Gauß ist sie immer noch nahezu unpolarisiert, der schwach polarisierte Anteil schwingt jetzt in der Vertikalebene. Bei 2 Gauß ist sie wieder stark und in der Vertikalebene polarisiert. Die Ebene der Polarisation wird also gegeben durch das größere von beiden Feldern. Z. B. ist ein elektrisches Feld von 60 000 Volt/cm größer als ein Magnetfeld von 0,8 Gauß, wie folgender Versuch zeigt. Im elektrischen Felde allein war die Strahlung stark in der Horizontalen polarisiert, in dem Magnetfeld allein stark in der Vertikalen. In beiden Feldern zusammen war sie schwach in der Horizontalen polarisiert, während ohne Felder überhaupt die Polarisation nahezu Null war. (Die kleine Restpolarisation muß auch hier auf Störungen zurückgeführt werden.)

Hingegen ist ein Magnetfeld von 2 Gauß stärker als ein elektrisches Feld von 60 000 Volt/cm. Dies beweist folgender Versuch. Im elek-

---

[1]) Die Polarisation wurde bei diesen Versuchen aus der Schärfe der Babinetstreifen geschätzt. Daher ist nicht gesagt, daß in diesem speziellen Falle das Licht nicht in einer anderen Ebene als der vertikalen oder horizontalen polarisiert ist, indem bei Gleichheit der elektrischen und magnetischen Einwirkung eine Drehung der Polarisationsebene stattfindet. Versuche mit einem Drehquarzkeil statt eines Babinets würden hierüber Aufschluß geben.

trischen Felde allein ist die Fluoreszenz stark in der Horizontalen polarisiert, im magnetischen Felde allein stark in der Vertikalebene, in beiden Feldern zusammen ist sie schwach, und zwar jetzt in der Vertikalebene polarisiert, ohne Felder ist sie nahezu unpolarisiert. Wenn also die Felder miteinander konkurrieren, so gibt das stärkere den Polarisationszustand an, und sind sie beide gleich stark, so stören sie sich gegenseitig so, daß die Ausstrahlung depolarisiert scheint.

c) Das Magnetfeld liegt in der z-Richtung ($\mathfrak{H}_3$). Dann werden die σ-Komponenten angeregt und die Fluoreszenz ist in der Horizontalebene polarisiert, genau wie im elektrischen Felde, daher auch in einer Kombination beider Felder.

Fall 3. Der elektrische Vektor des erregenden Lichtes steht vertikal ($// z$). Beobachtet wird in einem Winkel von 25° zur Einstrahlrichtung. Die Beobachtungen im elektrischen und magnetischen Felde entsprechen auch hier ganz den Erwartungen. Liegt z. B. das Magnetfeld in der Winkelhalbierenden der z- und y-Achse, so wird durch 2 Gauß die Fluoreszenz

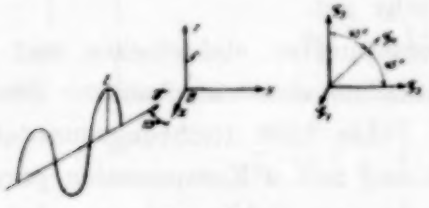


Fig. 13.

Fig. 14.

völlig depolarisiert. Durch ein elektrisches Feld in der z-Richtung wird die Polarisation auf die frühere Stärke wiederhergestellt. Erhöht man das Magnetfeld auf 5 Gauß, so bleibt die Polarisation immer noch ziemlich stark, bei 8 Gauß wird sie schwächer, bei 14 Gauß sehr schwach und bei 20 Gauß ist die Depolarisation vollständig.

Fall 4. Der elektrische Vektor des erregenden Lichtes steht horizontal. Beobachtet wird in einem Winkel von 25° zur Einstrahlrichtung. Auch hier ergeben die Beobachtungen genau das, was theoretisch zu erwarten war.

Fall 5. Der elektrische Vektor des anregenden Lichtes bildet einen Winkel von 45° mit der Vertikalen. Im elektrischen Felde werden dann π- und σ-Komponenten in gleicher Stärke angeregt, daher ist die Fluoreszenzstrahlung in der Einstrahlrichtung selbst wenigstens für große Feldstärken depolarisiert. Beobachtet wird nun in einem Winkel von 25° zur Einstrahlrichtung.

a), b) und c) Das Magnetfeld liegt in der x-, y- oder z-Richtung ($\mathfrak{H}_1$, $\mathfrak{H}_2$ oder $\mathfrak{H}_3$), dann ist immer die Fluoreszenzstrahlung depolarisiert. Die Depolarisationen durch das elektrische und das magnetische Feld überlagern sich dann einfach. Daher war bei allen Beobachtungen die Fluoreszenzstrahlung unpolarisiert.

d) Das Magnetfeld liegt in der Winkelhalbierenden zur z- und y-Achse ($\mathfrak{H}_4$). Dann wird die Polarisation durch ein Magnetfeld allein nicht geändert, da nur die π-Komponente angeregt wird. In einem elektrischen Felde von etwa 80000 Volt/cm ist die Strahlung vollständig depolarisiert, durch ein Magnetfeld von 10 Gauß wird sie wieder vollständig polarisiert. Bei einem Magnetfeld von 1 Gauß und einem elektrischen Felde von 80000 Volt/cm ist die Strahlung noch unpolarisiert, bei 3 Gauß schwach und bei 5 Gauß mäßig stark polarisiert. Bei 7 Gauß ist die Polarisation schon sehr gut.

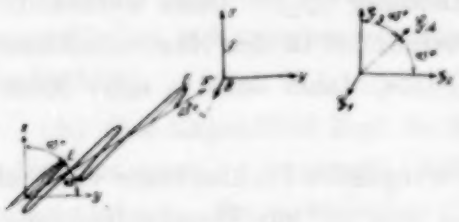


Fig. 15.

Das Ergebnis der Versuche in kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern läßt sich folgendermaßen zusammenfassen. Sowohl im elektrischen wie im magnetischen Felde tritt Richtungsquantelung ein. Dabei muß man bei der Ausstrahlung mit π-Komponenten parallel zum Felde und σ-Komponenten senkrecht zum Felde rechnen. Ist nun das Magnetfeld klein gegenüber dem elektrischen Felde, so verhält sich die Ausstrahlung so, als ob nur eine elektrische Richtungsquantelung da sei, man hat also nur mit den π- und σ-Komponenten des elektrischen Feldes zu rechnen. Ist das Magnetfeld größer als das elektrische Feld, so verhält sich die Strahlung so, als ob nur das magnetische Feld da sei, die Atome sind im magnetischen Felde richtungsgequantelt, wir haben daher nur mit den π- und σ-Komponenten des magnetischen Feldes zu rechnen. Sind beide Felder gleich stark, so existiert keine bestimmte Quantelung. Als die größere Feldstärke gilt hierbei diejenige, welche die größere Frequenzaufspaltung bewirkt.

Der Faradayeffekt bei 2536,7 von Hg.

Im Anschluß an diese Untersuchung soll eine Ergänzung zu einer früheren Arbeit des Verfassers gegeben werden. Es handelt sich um den Faradayeffekt in der Nähe der Resonanzlinie 2536,7. Dieser konnte jetzt auch bei kleinen Feldstärken von einigen Gauß nachgewiesen werden.

Sehr wesentlich ist, daß man als Lichtquelle eine gut gekühlte Quecksilberlampe benutzt. Dann kann mit einem Absorptionsrohr von 40 cm Länge ein Faradayeffekt noch bei 2 Gauß durch Aufhellung zwischen gekreuzten Nicols erkannt werden. Wird der Kern der Linie durch ein Absorptionsgefäß herausabsorbiert, so bleibt die Aufhellung bestehen. Dies beweist, daß der Effekt am Rande der Linie auftritt und daher kein inverser Zeemaneffekt sein kann. Durch Gaszusatz wird die Aufhellung vermindert, und zwar erst bei einem solchen Gasdruck, bei dem die Verbreiterung der Absorptionslinie merklich wird.

Mathematische Ergänzungen.

Die Formeln für den Polarisationsgrad und die Elliptizität im elektrischen Felde ergeben sich auf folgende Weise. Der Oszillator schwinge ursprünglich in der ζ-Richtung (s. Fig. 8). Seine Schwingungsfrequenzen in der z- und y-Richtung seien bzw. ω_1 und ω_2. Die Abklingungsfunktion sei e^{-kt}. Dann ist die Amplitude der Schwingungen in der z- und y-Ebene zur Zeit t

$$z_t = \frac{1}{2}\sqrt{2}\cos\omega_1 t\, e^{-\frac{k}{2}t},$$

$$y_t = \frac{1}{2}\sqrt{2}\cos\omega_2 t\, e^{-\frac{k}{2}t}$$

und die Amplitude in der ξ- und η-Richtung

$$\xi_t = \frac{1}{2}\, e^{-\frac{k}{2}t}\,[\cos\omega_1 t + \cos\omega_2 t],$$

$$\eta_t = \frac{1}{2}\, e^{-\frac{k}{2}t}\,[-\cos\omega_1 t + \cos\omega_2 t],$$

und die Gesamtintensität in der ξ- und η-Richtung also

$$J_\xi = \int \xi_t^2\, dt = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{k}\right)^2}\right),$$

$$J_\eta = \int \eta_t^2\, dt = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{k}\right)^2}\right)$$

und damit der Polarisationsgrad, bezogen auf das ζ-, η-Achsensystem,

$$\pi' = \frac{J_\xi - J_\eta}{J_\xi + J_\eta} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{k}\right)^2}. \qquad (1)$$

Dies wäre also der Polarisationsgrad, wie er etwa durch Vergleich der Intensitäten der beiden Bilder eines Doppelsichtprismas gemessen werden würde.

Benutzt man, wie bei den vorliegenden Beobachtungen, einen Babinet, so muß man folgende Betrachtungen anstellen. Der Babinet sei so orientiert, daß die an irgend einer Stelle durch den Babinet gehende in der z-Richtung linear polarisierte Schwingung nicht geändert, die in der y-Richtung linear polarisierte Schwingung um den Winkel δ phasenverschoben wird. δ ist proportional der

Dicke des Babinets an der betreffenden Stelle, wächst also linear mit der Entfernung von der Keilkante. Daher ist die Amplitude der Schwingung des Oszillators nach der Zeit t nach Durchgang durch den Babinet an der Stelle δ

$$x_{t,\delta} = \frac{1}{2}\sqrt{2}\, e^{-\frac{k}{2}t} \cos \omega_1 t,$$

$$y_{t,\delta} = \frac{1}{2}\sqrt{2}\, e^{-\frac{k}{2}t} \cos(\omega_2 t + \delta).$$

Der mit dem Babinet kombinierte Nicol läßt nur die Komponenten in der ξ-Richtung durch

$$\xi_{t,\delta} = \frac{1}{2}\, e^{-\frac{k}{2}t} [\cos \omega_1 t + \cos(\omega_2 t + \delta)].$$

Photographiert man den Babinet, so wird also die Intensität der Strahlung an der Stelle δ

$$J_\delta = \int \xi^2_{t,\delta}\, dt = \frac{1}{4}\left(1 + \frac{k\cos\delta - (\omega_2 - \omega_1)\sin\delta}{k^2 + (\omega_2 - \omega_1)^2}\right).$$

Wir fragen nun, wo liegt die maximale Intensität der Strahlung. Zu diesem Zwecke bilden wir

$$\frac{\partial J_\delta}{\partial \delta} = 0$$

und bestimmen hieraus die Lage des Maximums zu

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{\omega_2 - \omega_1}{k}. \tag{2}$$

Das Maximum ist mit der Mitte der Polarisationsstreifen identisch. β gibt die Streifenverschiebung an, also die Elliptizität des Lichtes.

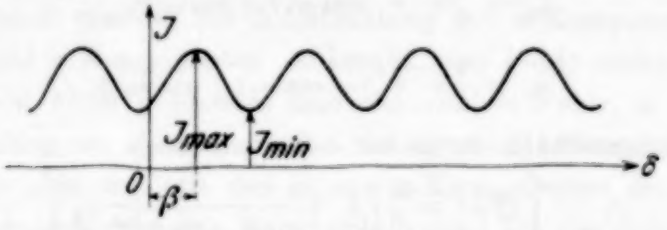


Fig. 16.

Die maximale Intensität erhält man, wenn man diesen Wert von δ in den Ausdruck für J_δ einsetzt. Es wird

$$J_{\max} = 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{k}\right)^2}}.$$

Ebenso erhält man für das Minimum der Intensität

$$J_{\min} = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{k}\right)^2}}.$$

Damit wird der Polarisationsgrad

$$\pi = \frac{J_{\max} - J_{\min}}{J_{\max} + J_{\min}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{k}\right)^2}}. \tag{3}$$

Dies ist der Polarisationsgrad, wie man ihn aus dem Verlauf der Intensität der Babinetstreifen bestimmen würde. Dies ist der eigentliche Polarisationsgrad. Er unterscheidet sich von dem obigen Wert [Formel (1)] deshalb, weil bei der Berechnung des letzteren der Elliptizität des Lichtes nicht genügend Rechnung getragen wird, wie man leicht einsehen kann.

Die Abhängigkeit der Elliptizität und Depolarisation von der elektrischen Feldstärke ist fast genau dieselbe wie die Abhängigkeit der Drehung der Polarisationsebene und Depolarisation vom Magnetfeld. Schreibt man die elektrische Aufspaltung

$$\omega_2 - \omega_1 = \Delta$$

und ebenso die magnetische Aufspaltung

$$2\nu = \theta,$$

so ist die Elliptizität im elektrischen Felde

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{\Delta}{k},$$

der Polarisationsgrad im elektrischen Felde

$$\pi = \frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{\Delta}{k}\right)^2}} \quad \text{bzw.} \quad \pi' = \frac{1}{1+\left(\frac{\Delta}{k}\right)^2},$$

die Drehung im magnetischen Felde

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{\theta}{k}$$

und der Polarisationsgrad im magnetischen Felde

$$\pi = \frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{\theta}{k}\right)^2}} \quad \text{bzw.} \quad \pi' = \frac{1}{1+\left(\frac{\theta}{k}\right)^2}.$$

Der einzige Unterschied zwischen elektrischen und magnetischen Feldern ist der, daß die Drehung der Polarisationsebene einen Grenzwert bei 45°, der Elliptizität einen solchen bei 90° erreicht. Den Polarisationsgrad π' im magnetischen Felde erhält man, wenn man ihn auf ein Koordinatensystem bezieht, dessen eine Achse die Anfangslage des Oszillators bildet. Den (wahren) Polarisationsgrad π erhält man, wenn man berücksichtigt, daß die Richtung der maximalen Intensität gegenüber der Anfangsstellung des Oszillators um den Winkel φ gedreht ist, und den Polarisationsgrad auf diese Richtung und die Senkrechte hierzu bezieht. Experimentell wird vermittelst eines feststehenden Doppelsichtprismas der Polarisationsgrad π' gemessen. Die Beobachtungen von Wood über den Verlauf der Depolarisation im Magnetfeld müssen also erst umgerechnet werden, um den wahren Polarisationsgrad zu erhalten. Für kleine Felder und damit große Polarisationsgrade stimmen die beiden Formeln überein, für große Felder und kleine Polarisationsgrade unterscheiden sie sich sehr beträchtlich. Aus einer Messung des Intensitätsverlaufs der Polarisationsstreifen eines Drehquarzkeils würde man den wahren Polarisationsgrad π direkt erhalten.

Zusammenfassung.

1. Die Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Hg durch elektrische Felder (Starkeffekt) wird untersucht. Je nach der Versuchsanordnung wird die Polarisation erhöht oder vermindert. Bei

schwachen Feldern tritt in einem speziellen Falle eine Elliptizität verbunden mit einer teilweisen Depolarisation auf. Diese Elliptizität ist kein elektrischer Kerreffekt, sondern ein Starkeffekt während des Fluoreszenzaktes. Sie kann mit einem einfachen klassischen Modell gedeutet werden. Andere Versuche lassen sich hingegen nicht klassisch deuten. Die Quantentheorie wird allen Erscheinungen gerecht. Hiernach tritt eine Aufspaltung in π- und σ-Komponenten ein. Es wird nur die Zusatzannahme notwendig, daß bei kleinen Feldern keine oder nur unvollständige elektrische Richtungsquantelung besteht.

2. Versuche in kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern zeigen, daß für die Polarisation der Ausstrahlung nur das jeweils stärkere Feld maßgebend ist. Die Deutung besteht in einer strengen Richtungsquantelung entweder in dem einen oder dem anderen Felde. Hierbei gilt als stärkeres Feld dasjenige, welches die größere Frequenzaufspaltung hervorbringt.

3. Der Faradayeffekt bei der Linie 2536,7 ist bis zu Feldern von einigen Gauß herab beobachtet.

Diese Arbeit wurde im Zweiten Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Herrn Prof. Franck danke ich herzlich für das Interesse, welches er der Arbeit entgegenbrachte, sowie dafür, daß er die Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung stellte. Ein Teil der benutzten Quarzapparatur wurde aus Mitteln beschafft, die die Helmholtzgesellschaft bewilligt hat, wofür wir bestens zu danken haben.

Göttingen-Tübingen, November 1925.

Über Stromverlauf und Lichtemission im Quecksilberbogen nach Ausschaltung der Spannung.

Von **Lucy J. Hayner** in New York.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1925.)

Ein Quecksilberbogen mit Glühkathode wurde mittels eines besonders konstruierten Kollektors intermittierend angeregt, so daß nach jeder Periode des Bogens eine beliebige, meist negative Hilfsspannung auf $^1/_{300}$ Sekunde an die Anode gelegt wurde. Während dieser Zeit wurde der Verlauf der Ströme zu den Elektroden gemessen; oder der zeitliche Verlauf der Intensität des ausgesandten Leuchtens wurde photographiert. Es wurden zwei wohldefinierte Stadien des Stromverlaufs und des Nachleuchtens beobachtet. In dem ersteren, dessen Dauer etwa $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Sekunden beträgt, findet eine starke, erst allmählich absinkende Emission der Linie λ 2537 statt, während die anderen Linien des Bogenspektrums sehr schwach werden. Die Emission von λ 2537 wird durch Elektronenstoßanregung in einem langsam sinkenden Kathodenfall verursacht. Im zweiten Stadium, dessen Dauer etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Sekunden beträgt, treten die anderen Linien des Bogenspektrums wieder stärker auf, um dann langsam zu verschwinden. Dieses Nachleuchten wird als Wiedervereinigungsspektrum gedeutet. An Hand allgemeiner Betrachtungen über die Vorgänge im Bogen werden die Einzelheiten der Strom- und Intensitätsmessungen eingehend besprochen.

§ 1. Einleitung. Es ist allgemein bekannt, daß im angeregten Dampf des Quecksilberbogens die Emission verschiedener Bogenlinien noch nach Ausschaltung der Spannung fortdauert. Strutt[1]) und später Ricker[2]) untersuchten das sichtbare Leuchten von Quecksilberdampf, welcher aus einem kräftigen Bogen in ein Seitenrohr geblasen wurde. [Eine spätere Arbeit von Rayleigh[3]) erstreckt diese Untersuchungen auch auf die ultravioletten Serienlinien.] Sie fanden, daß das Nachleuchten, welches ungefähr 10^{-3} Sekunden dauerte, aus dem gewöhnlichen Bogenspektrum bestand, jedoch mit einer etwas anderen Intensitätsverteilung. Durch Löschen des Nachleuchtens mit passend geladenen Elektroden gelangten sie zu dem Schluß, daß das Nachleuchten während der Wiedervereinigung der aus dem Bogen fortgeblasenen Elektronen und positiven Ionen stattfinde. Child[4]), welcher einen Bogen mit Wechselspannung betrieb, fand, daß die Zeit der kleinsten Intensität etwa $^1/_{1800}$ Sekunde nach dem Spannungswechsel eintrat, und schloß, daß das Licht der Wiedervereinigung zuzuschreiben sei. Bei mäßig tiefem Druck (1 mm) folgte auf kleinste Intensität und Strom gleich Null eine vorüber-

[1]) Strutt, Proc. Roy. Soc. **91**, 92, 1914.
[2]) Ricker, Phys. Rev. **17**, 195, 1921.
[3]) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **108**, 262, 1925.
[4]) Child, Phys. Rev. **9**, 1, 1917.

gehende kleine Steigerung der Intensität und ein kleiner umgekehrter Strom. Dieser Strom wurde auf Stoßionisation durch aus dem Bogen stammende Elektronen zurückgeführt.

Die vorliegende Arbeit berichtet über eine Untersuchung des Stromes in einem Quecksilberbogen[1]) mit Glühdrahtkathode nach Umkehrung der angelegten Spannung, über die Einzelheiten des Intensitätsverlaufes im Spektrum des Nachleuchtens und über den Zusammenhang zwischen dem Nachleuchten und dem umgekehrten Strom.

§ 2. Apparatur und Untersuchungsmethode. Ein Quecksilberbogen mit Glühkathode wurde intermittierend angeregt mittels eines Kollektors, welcher so konstruiert war, daß unmittelbar nach Ausschaltung der positiven Anregungsspannung eine beliebige, meist negative Hilfsspannung auf eine kurze bestimmte Zeit an die Anode gelegt wurde. Während dieser Zeit wurde der Verlauf des Stromes beobachtet bzw. das Spektrum des Nachleuchtens photographiert. Der Kollektor ist in einer eben erscheinenden Arbeit[2]) ausführlich beschrieben.

Die Messung des Stromes wurde mittels einer rotierenden Kontaktscheibe ausgeführt, welche auf der Achse des Kollektors saß. Die Kontaktscheibe bestand aus einer Vollscheibe aus Messing, auf welche eine isolierende Scheibe aus Galalith (Durchmesser 11,29 cm) aufmontiert war. Letztere hatte an einer Stelle des Randes einen kleinen Messingeinsatz (Länge 2,55 mm), welcher leitend mit der Messingscheibe verbunden war. Beide Scheiben hatten Kontaktbürsten aus Hartkohle; die Bürste der Galalithscheibe hatte die Gestalt einer scharfen Schneide. Durch Änderung der Stellung der Galalithscheibe zur Messingscheibe konnte der Kontakt zwischen den beiden Bürsten zu beliebiger Zeit geschlossen werden. Die Kontaktscheibe wurde hinter ein Galvanometer mit Nebenschlußwiderstand geschaltet, und beide wurden parallel an einen bekannten Widerstand im jeweiligen Stromkreis angeschaltet. Die Apparatur wurde für jede Drehgeschwindigkeit der Kontaktscheibe geeicht.

Der Intensitätsverlauf des Bogenlichtes wurde mittels einer an der Achse des Kollektors rotierenden Scheibe von 20 cm Durchmesser photographiert. Indem ein kleines Loch am Rande der Scheibe sich über das Gesichtsfeld des Kollimators eines Quarzspektrographen bewegte,

[1]) Durch die Güte von Herrn Carl Eckart gelangte Verf. zur Kenntnis einer im Druck befindlichen Arbeit, in welcher ähnliche Untersuchungen am Heliumbogen beschrieben sind.

[2]) Hayner, Phys. Rev. **26**. 364, 1925.

diente es als langer Spalt, dessen jeder Punkt einem bestimmten Zeitpunkt entsprach. In dieser Weise wurde der zeitliche Verlauf der Intensität aller Spektrallinien gleichzeitig ermittelt. Die Scheibe wurde zur Lage des Kollektors so eingestellt, daß der Augenblick des Spannungswechsels einem bestimmten Ort auf der photographischen Platte entsprach. Die Geschwindigkeit des Intensitätsabfalls des Nachleuchtens von diesem Zeitpunkt an wurde aus der Drehgeschwindigkeit der Scheibe und der Schwärzung der Platte berechnet.

Fig. 1 zeigt die Quarzkugel (Durchmesser 6 cm), welche als Bogenlampe diente. F ist eine äquipotentiale Wehneltkathode, 5 mm breit und 3,5 cm lang. Die zylinderförmige Anode P (Durchmesser 1,8 cm, Länge 6 cm) war aus Nickeldrahtnetz von 1,6 mm Drahtabstand. Die Wände der Kugel waren mit einer dritten Elektrode G aus Nickeldrahtnetz bekleidet. Die Strahlung aus der Nähe der Kathode konnte durch senkrechte Spalte in P und G beobachtet werden. Die Quarzkugel war umgeben von einem elektrischen Heizkörper H. Die Temperatur wurde mit einem dicht an der Quarzkugel angebrachten Thermoelement gemessen. Es wurde dauernd gepumpt, und alle Beobachtungen wurden bei Dampfdruck von Fremdgasen von weniger als 10^{-4} mm, d. h. unter der Grenze des benutzten Mac Leod-Manometers, gemacht.

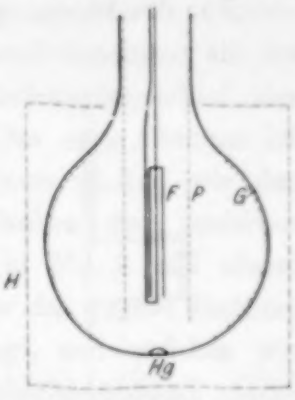


Fig. 1.
Die Quecksilberlampe.

Die Schaltung, die zu den Strommessungen verwendet wurde, ist in Fig. 2 gezeichnet. Die Punkte H und K sind zwei benachbarte Kontakte des Kollektors. Während P mit H verbunden war, wurde der Bogen durch eine positive Spannung e_P angeregt und aufrechterhalten, und ein Strom i_P floß durch den Widerstand AB. Dieser Strom wurde zu irgend einer Zeit während der Anregung gemessen, indem A und B mit den Bürsten M und N der Kontaktscheibe verbunden wurden. Sobald durch die Drehung des Kollektors P mit K in Verbindung kam, wurde eine Hilfsspannung e_N, meist negativ, an P gelegt und der Strom, welcher dann floß (welchen wir Nachstrom nennen und mit i_N bezeichnen wollen), wurde gemessen, indem C und D mit M und N verbunden wurden. In diesem Falle wurde die Kontaktscheibe so justiert, daß der Strom zu der gewünschten Zeit nach dem Übergang von H zu K gemessen wurde. In ähnlicher Weise wurde der Strom i_G, welcher durch EF floß, vor und nach dem Spannungswechsel gemessen.

Die anregende Spannung e_P lag zwischen 16 und 21 Volt, und das Potential von G, bezogen auf F, lag zwischen $-0{,}5$ und -13 Volt. Die Hilfsspannung e_N von P, bezogen auf F, lag zwischen $+0{,}9$ und $-79{,}0$ Volt.

Die Abfallgeschwindigkeit der Ströme i_N und i_G nach dem Spannungswechsel wurde gemessen bei i_P-Werten von 5,6 bis 360 Milliampere. (Die höheren Werte von i_P wurden teils durch Erhöhung des Quecksilberdampfdrucks von 0,2 auf 2,0 mm, teils durch Erhöhung der Temperatur der Glühkathode erzielt.) Auch wurde die zeitliche Zunahme von i_P am Anfang der Anregungszeit beobachtet.

Für die Photographierung des Nachleuchtens wurden der Kollektor und die rotierende Lochblende so justiert, daß der Spannungswechsel erst

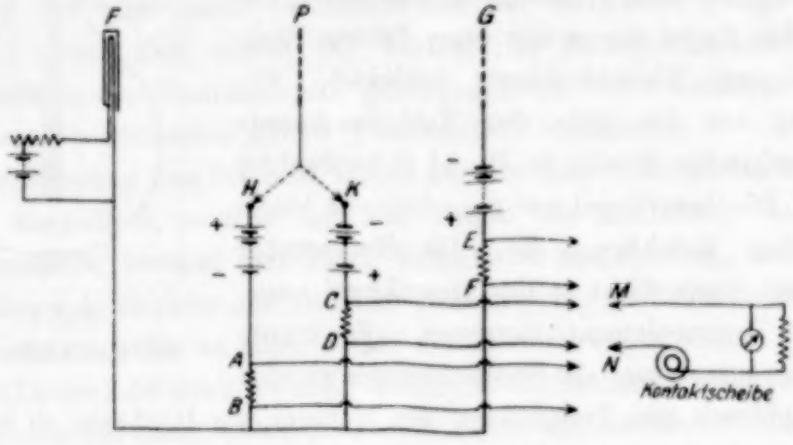


Fig. 2.
Die Stromschaltung.

stattfand, nachdem das Loch schon eine mehrere Millimeter lange Linie auf der photographischen Platte gezeichnet hatte. Die Stelle des Spannungswechsels wurde genau bestimmt aus einer Aufnahme, während welcher die Blende langsam mit der Hand rotiert wurde. Um die Konstanz der Lichtquelle zu kontrollieren, wurde auf jeder Platte eine Kontrollaufnahme mit rotierender Scheibe, aber mit ununterbrochenem Bogen gemacht. Die Abfallgeschwindigkeiten der Intensitäten von einigen Spektrallinien wurden durch Messungen der Schwärzung der Platten bestimmt. Die Messung der Schwärzung ist an anderer Stelle beschrieben [1]).

Es wurden Aufnahmen gemacht bei Temperaturen von 60 bis 225° C (Hg-Dampfdrucke von 0,025 mm bis 37 mm) und mit anregenden

[1]) Hayner, a. a. O.

Spannungen von 16 bis 45 Volt. Die Hilfsspannungen lagen zwischen + 2 und — 74 Volt.

Der starke Nickeldraht, welcher das untere Ende des Glühdrahtes hielt, hatte gegen die äquipotentiale Oberfläche der Kathode eine Potentialdifferenz von ± 2 Volt. Kontrollaufnahmen ergaben keine Änderungen in den beobachteten Resultaten, wenn das Vorzeichen dieser Spannung geändert wurde. Zur Vorsicht wurde dem Nickeldraht während der Aufnahmen die negative Spannung gegeben.

§ 3. Ergebnisse der Untersuchung des Nachleuchtens. Die Fig. 3 bis 7 zeigen die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung des Bogenspektrums. Außer den Serienlinien des Bogenspektrums wurden noch acht Funkenlinien des Hg^+ beobachtet.

Es gibt drei wohldefinierte Stadien im Intensitätsverlauf des Bogenlichtes; diese sind in Fig. 3 bezeichnet. Das erste Stadium ist die Zeit, während welcher der Bogen brennt; dieses wollen wir das Bogenstadium nennen. Es endet mit dem Abschalten der positiven Spannung von der Anode. (Diese Grenze ist in Fig. 3 mit einem horizontalen Pfeil bezeichnet.) Es folgt unmittelbar das zweite Stadium, dessen Dauer von den Versuchsbedingungen abhängt, und welches wir das Zwischenstadium nennen wollen. Es ist charakterisiert durch starke Emission der Linie λ 2537 ($1S - 2p_2$), während die Intensität der anderen Bogenlinien von Anfang des Stadiums an verschwindend klein ist. Das dritte Stadium bringt ein Wiederanwachsen der Intensität der Bogenlinien und soll das Nachleuchtstadium, oder kurz das Nachleuchten genannt werden; seine Dauer ist ungefähr $2 \cdot 10^{-3}$ Sekunden.

Fig. 4 zeigt das Anwachsen des Bogens, den Anfang des Bogenstadiums. Zwei Tatsachen sind hauptsächlich von Interesse. Das Bogenspektrum hatte schon innerhalb der kleinsten meßbaren Zeit $5 \cdot 10^{-6}$ Sek., seine volle Intensität erreicht. Die Funkenlinien dagegen erreichten die volle Intensität erst viel später. Für die drei Funkenlinien λ 3227, 3894 und 4557 Å war die nötige Zeit etwa $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Sek. Für die Funkenlinien λ 2848 und λ 2225 war die Zeit etwas kleiner; dies ist auch zu erwarten, da diese (außer λ 1942, welche unter der Grenze des Spektrographen lag) die am leichtesten angeregten Funkenlinien sind und schon bei Spannnungswerten nur wenig über der Ionisationsspannung erscheinen.

Für sehr hohe Kommutatorgeschwindigkeiten war diese Zeit auch etwas kleiner, wahrscheinlich weil dann immer noch einige Ionen von einer Periode zur anderen übrig blieben.

Um sicher zu sein, daß diese Ergebnisse nicht vorgetäuscht waren dadurch, daß aufeinanderfolgende Stellen an der Platte nicht genau denselben Stellen im Bogen entsprachen, wurde in jedem Fall eine Kontrollaufnahme mit ununterbrochenem Bogen und gleichen Versuchs-

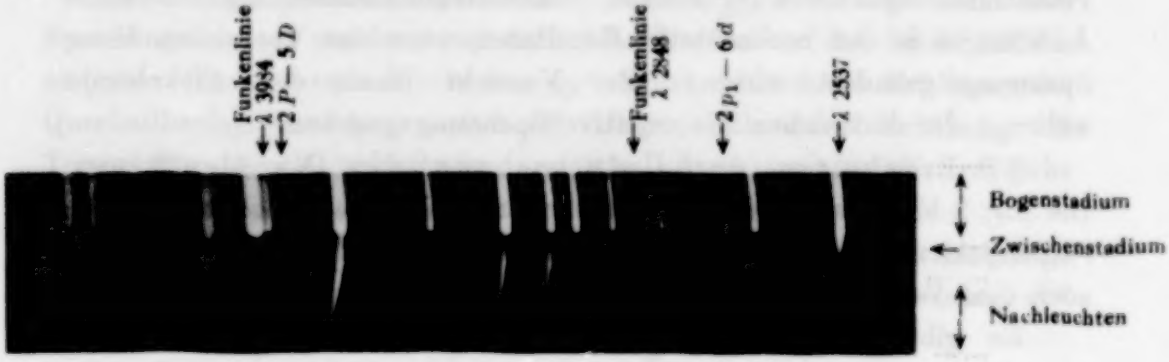


Fig. 3.
(1 mm auf der Platte = 5,84 . 10^{-5} Sekunden.)

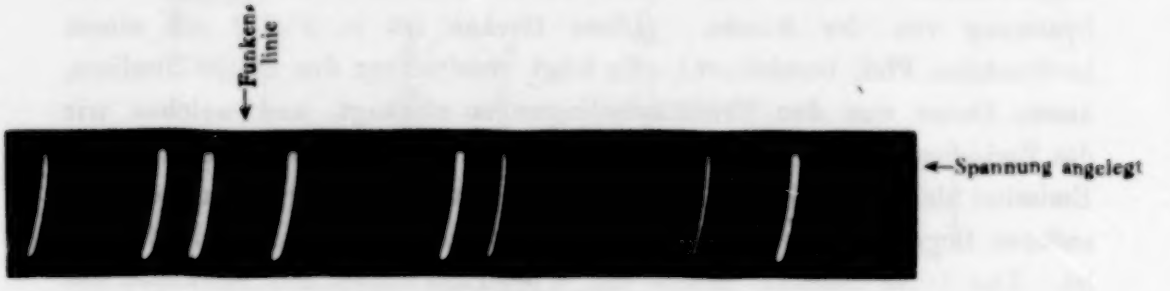


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

bedingungen gemacht. Diese Kontrollaufnahmen zeigten immer genau gleichen Intensitätsverlauf für Bogen- und Funkenlinien. Es existierte zweifellos ein Unterschied zwischen der Geschwindigkeit des Anwachsens der Bogenlinien und der der Funkenlinien.

Das Zwischenstadium (Fig. 5 und 6) ist charakterisiert einerseits durch intensive Emission von λ 2537, andererseits durch verschwindende Intensität der anderen Bogenlinien.

Unterschiede im Intensitätsverlauf von λ 2537 wurden beobachtet, je nach dem Aussehen der Entladung. In manchen Fällen war der Bogen bläulichweiß, und das Leuchten war über das ganze Gefäß verbreitet. Die Funkenlinien fehlten und die Bogenlinien, außer λ 2537, waren schwach. Diese Art Entladung wurde gewöhnlich beobachtet, wenn die Glühkathode neu war und deshalb schwächeres Emissionsvermögen hatte, d. h. (bei gegebener Spannung und Temperatur) bei kleinen Stromwerten. In solchen Fällen folgte dem Spannungswechsel ein scharfer Abfall in der Intensität von λ 2537 (Fig. 7 a), dem dann ein weiterer exponentieller Abfall mit Halbwertkonstante von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Sekunden folgte. Das Auftreten des scharfen Abfalls und der Wert der Halbzeitkonstante waren unabhängig vom Druck im Intervall 0,025 bis 6,1 mm.

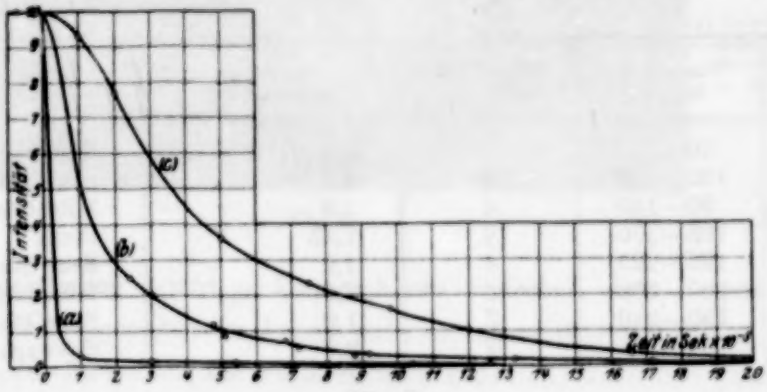


Fig. 7.
Intensitätsabfall von λ 2537.

In anderen Fällen, mit einer älteren, stark emittierenden Glühkathode, war das Leuchten auf den kleinen Raum innerhalb der Anode beschränkt und die Farbe des Lichtes war grünlich. Die Bogen- und Funkenlinien waren stark. In solchen Fällen folgte dem Spannungswechsel kein scharfer Abfall der Intensität von λ 2537. Die Abfallgeschwindigkeit war bis zu einem gewissen Grade abhängig vom Dampfdruck; aber häufig wurden Unterschiede in der Abfallgeschwindigkeit beobachtet unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen. (Fig. 7 b, 7 c). Die Beobachtungen werden in dem Abschnitt über das dritte Stadium besprochen.

Der Intensitätsverlauf der anderen Bogenlinien während des Zwischenstadiums war gänzlich anders als der von λ 2537. Während der

Bogen im bläulichweißen Zustand war, verschwanden die Bogenlinien sofort nach Spannungswechsel und erschienen auch im dritten Stadium nicht wieder. Mit dem kräftigeren grünlichen Bogen fiel ihre Intensität gleichfalls nach Spannungswechsel stark ab; jedoch zeigten längere Aufnahmen schwache Emission in diesem Stadium, mit einem Abfall gleich dem von λ 2537. Aus den Aufnahmen ist es klar, daß eine nahe Beziehung zwischen der Dauer dieser Unterbrechung und der Abfallgeschwindigkeit von λ 2537 besteht; und zwar zeigen Messungen der Platten, daß die Dauer der Unterbrechung ungefähr gleich der Zeit ist, in welcher die Intensität von λ 2537 auf etwa 0,01 ihres ursprünglichen Wertes sinkt. Diese Zeit definiert also die Dauer des Zwischenstadiums.

Eng verbunden mit der Dauer des Zwischenstadiums ist die Intensität der Bogenlinien im dritten Stadium; und zwar ist diese Intensität um so größer, je größer die Abfallgeschwindigkeit von λ 2537.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Intensität des Nachleuchtens von der Dauer des Zwischenstadiums.

Gruppe	Temperatur in °C	Anzahl der Aufnahmen	Dauer des Zwischenstadiums	Intensität des Nachleuchtens
1	70	3	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Sek.	Sehr schwach
2	105—148	7	2,5	Schwach
3	90—140	4	1,8	Mittelstark
4	155—170	4	1,45	Stark
5	195—225	4	1,0	Sehr stark
6	180—200	6	3,0	Mittelstark
7	190—210	7	1,0	Sehr stark
8	184—204	3	2,6	Schwach

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der einzelnen Aufnahmen nach der Länge des Zwischenstadiums gruppiert. Die Gruppen sind willkürlich numeriert. Die zweite Spalte gibt den Temperaturbereich der Aufnahmen der betreffenden Gruppe. Die Aufnahmen der Gruppen 1, 3, 4, 5 wurden in der angegebenen Folge innerhalb weniger Tage gemacht. Außer der Temperatur waren alle äußerlichen Versuchsbedingungen konstant. Bei diesen Gruppen merkt man einen wohldefinierten Abfall in der Dauer des Zwischenstadiums mit steigendem Dampfdruck und einen gleichzeitigen Anstieg in der Intensität des Nachleuchtens. Dagegen hat Gruppe 8 denselben Temperaturbereich wie Gruppe 5, aber ein viel längeres Zwischenstadium. Ferner zeigen die unter gleichen Bedingungen gemachten Gruppen 6 und 7 sehr große Unterschiede. Offenbar wird die Dauer des Zwischenstadiums nicht allein vom Dampf-

druck bestimmt, sondern auch von Zuständen innerhalb des Quarzgefäßes, welche sich mit der Zeit verändern können, z. B. dem Emissionsvermögen der Kathode.

Die obigen Aufnahmen wurden gemacht, während der Spektrograph auf den Raum innerhalb der Anode eingestellt war. Aufnahmen der schwachen Emission im Raume zwischen der Anode P und der dritten Elektrode G zeigten hier eine verhältnismäßig größere Intensität der Bogenlinien im Zwischenstadium. — Hierzu Fig. 8 a (Anodenraum) und 8 b (P-G-Raum). Fig. 8 b ist natürlich viel länger belichtet dazu ist der Zeitmaßstab bei den beiden Tafeln verschieden.

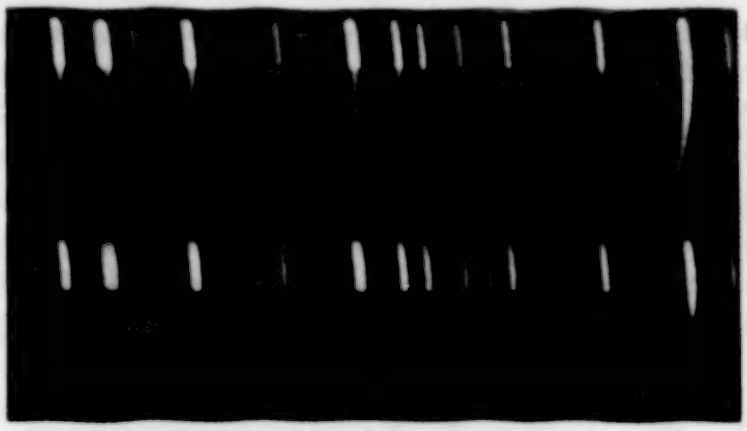


Fig. 8.

Es existieren wichtige Unterschiede zwischen dem Bogenspektrum und dem Nachleuchten in bezug auf die Intensitätsverteilung. Erstens fehlen im Nachleuchten die Funkenlinien gänzlich; auch das von Franck und Grotrian[1]) und von Phillips[2]) gefundene Bandenspektrum fehlte. Zweitens war die Intensität von λ 2537 im Nachleuchten sehr gering. Im Bogen war λ 2537 immer bei weitem die dichteste Linie auf der Platte: im Nachleuchten dagegen lag ihre Dichte zwischen den Dichten von $2p_3 - 4d$ um $2p_2 - 5d$. (Da diese drei Linien auf der Platte ziemlich nahe liegen, hat das Verhältnis der Dichten auch für die Intensitäten Bedeutung.) Drittens war auf ein und derselben Aufnahme die Intensitätsverteilung unter den anderen Bogenlinien im Nachleuchten immer anders als im Bogenspektrum. Im allgemeinen waren Linien der Serien $2p_i - md$ im Nachleuchten sehr stark. Auch war innerhalb einer Serie der relative Intensitätsunterschied zugunsten des Nachleuchtens größer

[1]) Franck und Grotrian, ZS. f. Phys. 4, 89, 1921.
[2]) Phillips, Proc. Roy. Soc. (A) 89, 39, 1913.

bei den höheren Gliedern der Serie. Die Ergebnisse einer Aufnahme für die Serie $2p_1 - md$ waren folgende:

Tabelle 2. Intensitätsverhältnisse in der Serie $2p_1 - md$ im Nachleuchten und im Bogen.

Linie	Intensität im Nachleuchten im Verhältnis zur Intensität im Bogen
$2p_1 - 3d$	1:100
$2p_1 - 4d$	1:2
$2p_1 - 5d$	1:1
$2p_1 - 6d$	Nachleuchten $>$ Bogen
$2p_1 - 7d$	Nachleuchten $\gg$ Bogen
$2p_1 - 8d$	Im Nachleuchten sichtbar, aber nicht im Bogen

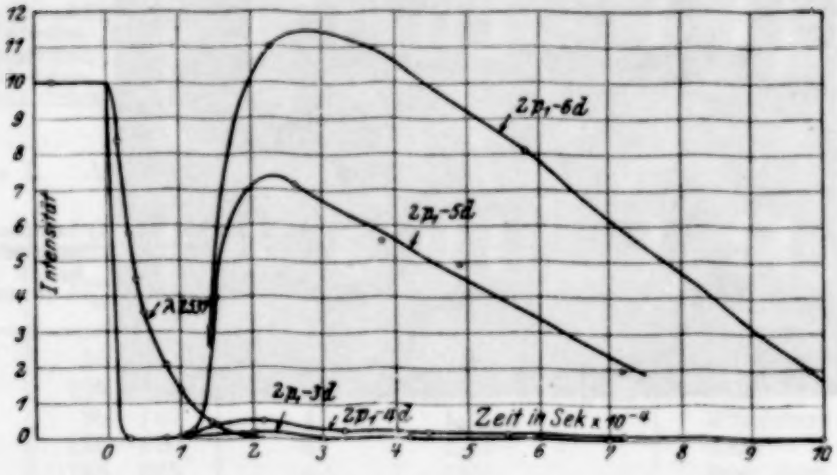


Fig. 9. Intensitätsverlauf der Serie $2p_1 - md$ im Nachleuchten.

Fig. 9 zeigt die Intensitätsmessungen an den ersten vier Gliedern dieser Serie. Alle Kurven wurden auf gleiche Anfangsintensität umgerechnet. Aufgetragen ist für jede Linie der Verlauf des Verhältnisses der Intensität zur Zeit t, zur Anfangsintensität. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Serien $2p_2 - md$ und $2p_3 - md$ erhalten, nur daß die Intensität dieser Serien im Nachleuchten kleiner war.

Anders waren die Intensitätsverhältnisse bei den Linien der Serien $2p_1 - mS$, wie aus folgender Tabelle für $2p_i - mS$ hervorgeht:

Tabelle 3. Intensitätsverhältnisse in der Serie $2p_1 - ms$ im Nachleuchten und im Bogen.

Linie	Intensität im Nachleuchten im Verhältnis zur Intensität im Bogen
$2p_1 - 1s$	1:50
$2p_1 - 2s$	1:2
$2p_1 - 3s$	$\leqslant$ 1:2
$2p_1 - 4s$	Kein Nachleuchten; Bogenlinie sehr schwach

Keine Spur von Nachleuchten wurde beobachtet bei den Linien der Serie $2p_2 - mS$, bzw. $2P - mS$. Die Linie $2p_1 - 3p_1$ hatte im Nachleuchten und im Bogen gleiche Intensität. Von besonderem Interesse waren die Linien der Serie $2P - mD$. In nur einem Falle wurde schwaches Nachleuchten von $2P - 3D$ beobachtet. Das zweite Glied der Serie wurde durch $2p - 1s$ verdeekt. $2p - 5D$ zeigte starkes Nachleuchten, welches zur selben Zeit nach Spannungswechsel erschien wie das Nachleuchten der anderen Linien, z. B; $2p_i - md$.

Außer λ 2537 hatten alle Linien des Nachleuchtens gleiche Abfallgeschwindigkeit (Halbwertzeit etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Sek.) Der Intensitätsabfall von λ 2537 war bedeutend langsamer. Mehrere Aufnahmen deuten auf schnelleren Intensitätsabfall des Nachleuchtens bei höherem Dampfdruck; doch waren die Intensitätsmessungen nicht genügend genau, um hiervon Rechnung zu geben.

Ein sehr wichtiges Ergebnis dieser Versuche ist, daß Charakter und Intensitätsverhältnisse sowohl wie Dauer des Nachleuchtens gänzlich von den Werten der Umkehrspannung e_N unabhängig waren. Diese Unabhängigkeit besteht noch bis zu Werten von e_N von -60 Volt.

§ 4. Ergebnisse der Untersuchung der Ströme zu den Elektroden. Die Vorzeichen der Ströme zu den Elektroden P und G werden in der gewöhnlichen Weise gewählt: ein Strom von positiv geladenen Teilchen zu einer Elektrode heißt negativ, ein Strom von Elektronen oder negativen Ionen zur Elektrode heißt positiv.

Während des Bogenstadiums war i_P natürlich positiv, d. h. ein Elektronenstrom, i_G dagegen war ein Strom von positiven Ionen, und zwar der Größe nach zwischen $^1/_{200}\, i_P$ und $^1/_{20}\, i_P$. Der Strom i_P erreichte seinen konstanten Wert in weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ Sek., d. h. innerhalb der kleinsten Zeit, die mit der Kontaktscheibe gemessen werden konnte.

Der Nachstrom i_N konnte gleichfalls erst $5 \cdot 10^{-5}$ Sek. nach Spannungswechsel gemessen werden. In allen Fällen war der Strom zu dieser Zeit schon negativ, und war höchstwahrscheinlich schon herabgesunken. Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 10 bis 13 verzeichnet.

Die Fig. 10a und 10b zeigen i_N als Funktion von e_N zu den Zeiten $9 \cdot 10^{-5}$ Sek. und $4 \cdot 10^{-4}$ Sek. nach Spannungswechsel. Genau ähnliche Kurven wurden zu späteren Zeiten erhalten, doch waren die Ordinaten zu klein, um im selben Maßstab aufgezeichnet zu werden.

Drei Ergebnisse sind von besonderem Interesse. Erstens ist der Nachstrom weitgehend unabhängig vom Werte der Hilfsspannung, sobald diese mehr als -2 Volt beträgt. Zweitens folgt das Vorzeichen des

Nachstromes genau dem Vorzeichen der Hilfsspannung, d. h. die Stromspannungskurven gehen durch den Nullpunkt. (An die außerhalb der Röhre gemessenen Spannungen war eine Korrektion wegen des Spannungsabfalls im Glühdraht angebracht, so daß die in Fig. 10 aufgetragenen Spannungen Potentiale von P gegen die äquipotentiale Kathode sind.) Drittens war der verhältnismäßig große Nachstrom, welcher bei kleinen positiven Hilfsspannungen beobachtet wurde, ein sinkender und nicht ein wachsender Strom. Leider fehlte es an der nötigen Zeit, um zu untersuchen, bei welchen Werten der positiven Hilfsspannung der positive Nachstrom ein wachsender wird; jedoch war die Abfallgeschwindigkeit dieses Stromes auch bei kleinen Hilfsspannungen nicht so groß wie die des negativen Nachstromes.

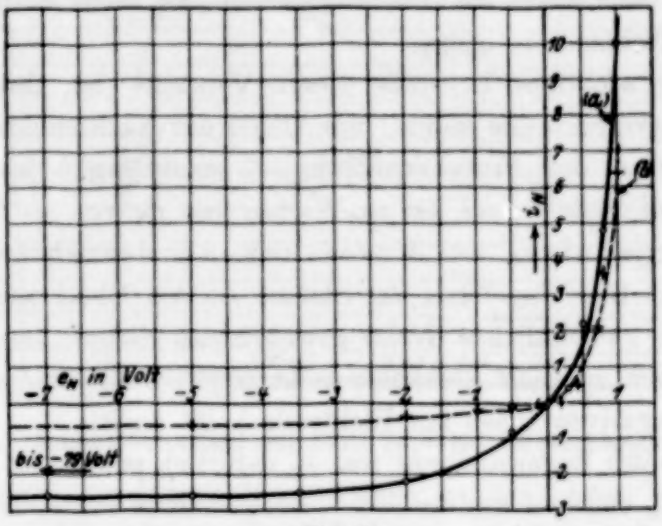


Fig. 10.

i_N als Funktion von e_N.

a) $9 \cdot 10^{-5}$ Sek. nach Spannungswechsel. b) $4 \cdot 10^{-4}$ Sek. nach Spannungswechsel.

Fig. 11a, 11b, 11c zeigen den zeitlichen Verlauf von i_N bei Hilfsspannungen zwischen — 2 und — 79 Volt, und unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Der Ordinatenmaßstab ist für jede Kurve so gewählt, daß die drei Kurven bei $t = 5 \cdot 10^{-5}$ Sek. übereinstimmen, um ihre Neigungen zu vergleichen. Tabelle 4 gibt die Stromwerte in Milliampere.

Tabelle 4.

	i_P	i_G	i_N bei $5 \cdot 10^{-5}$ Sek.
3a	38	2,2	0,58
3b	360	8,5	3,70
3c	5,6	0,36	0,16

Fig. 11a und 11b zeigen typische Kurven. Es wurde keine Beziehung zwischen Dampfdruck und Abfallgeschwindigkeit beobachtet; doch war der untersuchte Druckbereich klein. Dagegen wurde eine Beziehung zwischen Abfallgeschwindigkeit und Anfangswert des Nachstromes beobachtet. Der Anfangswert des Nachstromes war um so größer, je größer der Bogenstrom, und zwar entsprach einem größeren Anfangswert im allgemeinen ein schnellerer Abfall. Fig. 11c zeigt einen Fall von ausnahmsweise schnellem Abfall von i_N; hier sind die Anfangswerte von i_P, i_N und i_G alle sehr klein; es ist der Fall des bläulich-weißen Bogens, der auch in anderem Zusammenhang schon als Ausnahmefall erwähnt worden ist.

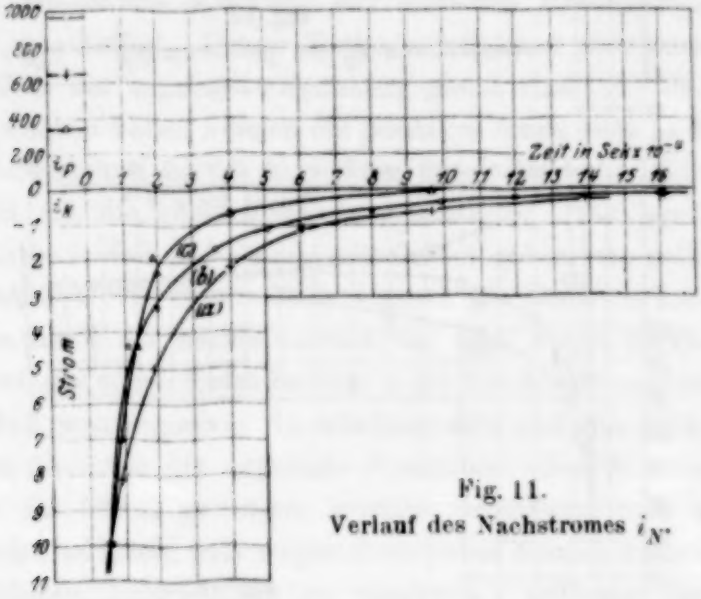


Fig. 11.
Verlauf des Nachstromes i_N.

Fig. 12a, 12b und 12c zeigen den zeitlichen Verlauf von i_G entsprechend den drei Kurven von Fig. 11. Wiederum sind 12a unn 12b typische Kurven. Die Neigungen dieser beiden Kurven liegen näher zusammen als die der Kurven 11a und 11b; dementsprechend liegen die Anfangswerte von i_G näher zusammen als die von i_P. Fig. 12c zeigt wieder den Ausnahmefall von kleinem Anfangswert und großer Abfallgeschwindigkeit.

Die Kurven der Fig. 12 wurden alle mit solchen Werten der Hilfsspannung erhalten, daß G gegen P eine negative Spannung hatte. War e_N so groß, daß G gegen P positiv war, so änderte sich nach einer gewissen Zeit auch das Vorzeichen von i_G. Der zeitliche Verlauf von i_G unter diesen Umständen ist in Fig. 13a, 13b und 13c verzeichnet. Diese Kurven waren sämtlich bei kleinen Anfangswerten von i_G aufgenommen, entsprechen also dem Falle der Fig. 12c. Die Kurven sind bemerkenswert wegen der

langsamen Umkehr von i_G. Bei gleichen Werten von $e_G - e_N$ kam die Stromumkehr um so später, je größer die Anfangswerte von i_G. In einem Falle von besonders großem i_G, kam die Stromumkehr selbst bei $e_G - e_N$

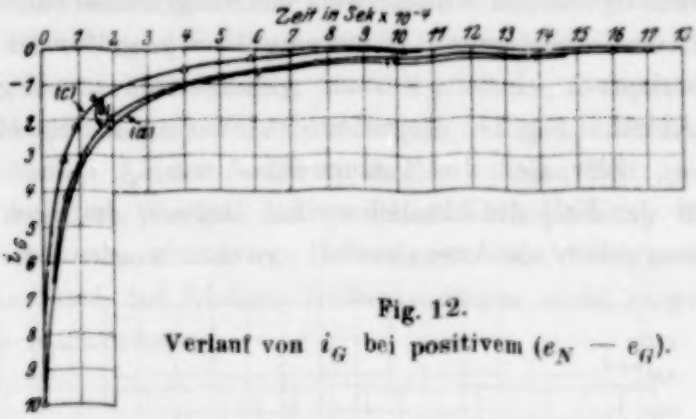


Fig. 12.
Verlauf von i_G bei positivem $(e_N - e_G)$.

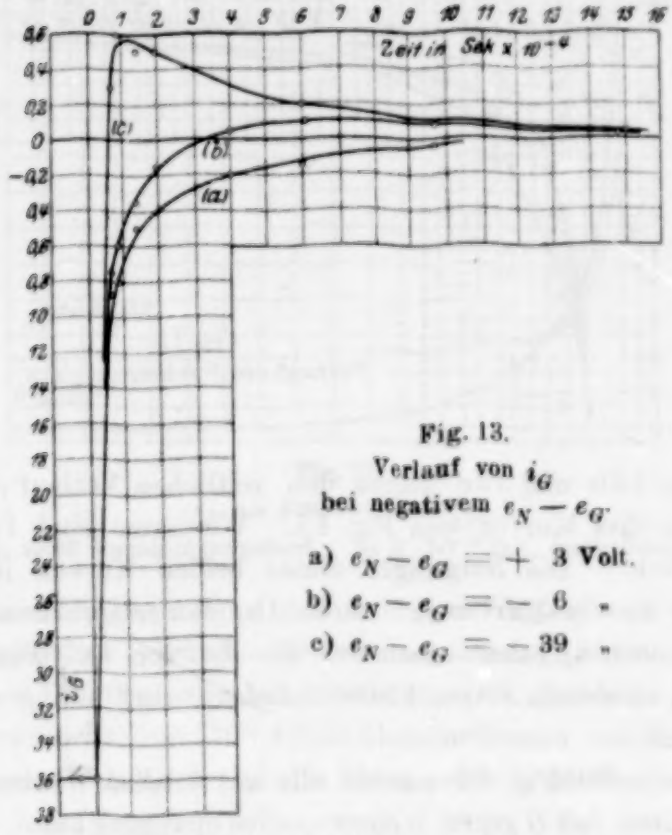


Fig. 13.
Verlauf von i_G
bei negativem $e_N - e_G$
a) $e_N - e_G = +$ 3 Volt.
b) $e_N - e_G = -$ 6 „
c) $e_N - e_G = -$ 39 „

gleich + 75 Volt erst nach 2.15^{-4} Sek. — Interessant ist noch, daß in allen Fällen die Werte von i_N gänzlich unabhängig von der Umkehrzeit von i_G waren.

§ 5. Allgemeines über die Zustände im Bogen. Zur Diskussion dieser Resultate ist es zuerst notwendig, auf Grund allgemeiner

Überlegungen ein qualitatives Bild der Vorgänge im Bogen zu haben. Solch ein Bild geben Compton, Turner und McCurdy in einer neueren Arbeit[1]).

Unmittelbar an der Kathode besteht natürlich eine sehr hohe Konzentration von Elektronen. Wenn die Ionisation klein ist, besteht im größten Teile des Raumes zwischen Kathode und Anode ein Überschuß von negativer Raumladung. Die Ionisation geschieht im ganzen Raume. Dies sind wahrscheinlich die Bedingungen in jenem bläulich-weißen Bogentyp, welcher schon mehrfach erwähnt worden ist.

Wird die Stromdichte erhöht, so entsteht ein Gebiet hoher Dichte von positiven Ionen um die Kathode; dadurch wird dort ein Potentialgefälle von mindestens 4,9 Volt, der kleinsten Resonanzspannung von Quecksilber, geschaffen. Dieser Kathodenfall kann aber auch Werte annehmen, welche der angelegten Spannung gleich sind oder sie sogar übersteigen. In solchen Fällen können die positiven Ionen auch in der Richtung der Anode abwandern, da die Abstoßung durch die hohe Dichte der Ionen größer wird als die gegenwirkende Feldstärke. Es kann aber auch zwischen Kathodenfall und Anode ein Gebiet geben, wo selbst die Feldrichtung umkehrt. In diesem Falle können die positiven Ionen bis in die unmittelbare Nähe der Anode vordringen, oder sogar durch die Anode, wenn letztere aus einem Netze besteht. An der Anode muß jedoch immer ein Überschuß von negativer Raumladung sein und die Feldrichtung hat den gleichen Sinn wie die angelegte Spannung. Die Elektronen, die an der Grenze als Strom gemessen werden, vermögen teils wegen ihrer Anfangsgeschwindigkeit, teils wegen ihrer hohen Konzentration, das Gebiet der umgekehrten Feldrichtung zu passieren. Diffusion bedingt durch Konzentration bestimmt also die Bewegung beider Arten von Ionen im Gebiet zwischen Kathodenfall und Anode.

Sobald im Bogen die Verhältnisse konstant werden, ist die Zahl der pro Sekunde verlorenen positiven Ionen gleich der Zahl, die pro Sekunde im Kathodenfall gebildet wird. Die Zahl der gebildeten Ionen ist abhängig von der Elektronenemission der Kathode, vom Dampfdruck und von der Höhe des Kathodenfalls — nicht aber von der angelegten Spannung. Positive Ionen werden aus dem Gebiet hoher Ionendichte verloren durch Diffusion zur Kathode, durch Diffusion zu den Wänden (in diesem Falle nur an den Enden des Anodenzylinders), durch Diffusion zu den Gegenden von kleinerer Ionendichte an der Anode und durch Wiedervereinigung mit Elektronen.

---

[1]) Compton, Turner und McCurdy, Phys. Rev. **24**, 597—615, 1924.

Die Frage, welche für diese Untersuchung das meiste Interesse hat, ist, welche der Vorgänge, die in dieses Gleichgewicht eingehen, werden sich bei Ausschaltung der angelegten Spannung ändern; und wie werden diese Änderungen wiederum die Zustände im Bogen verändern?

Im Augenblick der Ausschaltung werden die Bedingungen im Kathodenfall konstant bleiben; die Geschwindigkeit der Ionenbildung sowie die Geschwindigkeit der Diffusion zur Kathode werden also nicht sofort verändert. Dasselbe gilt von der Diffusion zu den Wänden, die in diesem Falle an sich schon zu vernachlässigen ist. Somit bleiben als die einzigen Vorgänge, deren Geschwindigkeit sich verändert, die Wiedervereinigung und die Diffusion zur Anode.

Die Anzahl der Wiedervereinigungen ist proportional dem Produkt der Konzentrationen der beiden Ionenarten; ferner ist nach Milne die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Vereinigung umgekehrt proportional dem Quadrat[1]) der Elektronengeschwindigkeit. Die Wiedervereinigung ist also zunächst beschränkt auf das Gebiet der hohen Ionendichte und kleinen Elektronengeschwindigkeit, welches sich vom Kathodenfall gegen die Anode erstreckt.

Die Diffusionsgeschwindigkeit der positiven Ionen zur Anode ist bestimmt einmal durch den Gradienten der Konzentration nach der Anode zu und ferner durch die Feldstärke in diesem Gebiet. Nach Ausschaltung der angelegten Spannung wird die Diffusiongeschwindigkeit steigen, beginnend an der Anode. Wird nach Ausschaltung der angelegten Spannung noch eine umgekehrte Spannung an die Anode gelegt, so wird die Diffusionsgeschwindigkeit noch weiter erhöht.

Obwohl die Einzelheiten der vorstehenden Überlegungen im allgemeinen ziemlich unsicher sind, so kann doch als gesichert gelten, daß der Zerfall der positiven Raumladung um die Kathode im wesentlichen bedingt ist durch die Diffusionsgeschwindigkeit der positiven Ionen. Unter einer beschleunigenden Spannung von 20 Volt bei 140° C (Dampfdruck = 1,7 mm), ist die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit von positiven Quecksilberionen $1{,}1 \cdot 10^4$ cm/sec[2]); und da weitaus der größte Teil der angelegten Spannung im Kathodenfall auftritt, kann die Diffusionsgeschwindigkeit im Gebiet der kleinen Feldstärken nahe der Anode sehr wohl zu Werten von der Größenordnung 10^3 cm/sec absinken.

---

[1]) Milne, Phil. Mag. **47**, 209, 1924.
[2]) McCurdy, Phil. Mag. **48**, 898, 1924.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sollen jetzt vom Gesichtspunkt dieser Überlegungen besprochen werden. Zu diesem Zwecke werden die drei Stadien des Bogens einzeln behandelt.

§ 6. Das Bogenstadium. Der Bogenstrom i_P erreichte seinen konstanten Wert innerhalb $5 \cdot 10^{-5}$ Sek. nach Anlegen der Spannung an die Anode. Bei der Kollektorschaltung, die in diesen Versuchen verwendet wurde, lag die Hilfsspannung etwa $^1/_{300}$ Sek. an der Anode; der genaue Wert war durch die jeweilige Drehgeschwindigkeit des Kollektors bedingt. Die Stromverlaufkurven weisen darauf hin, daß bei kleineren Drehgeschwindigkeiten wenige Ionen von einem Bogen bis zum folgenden übrigblieben. Jedoch zeigen einige Aufnahmen des Nachleuchtens, daß bei höheren Geschwindigkeiten eine merkliche Konzentration von Ionen am Anfang des Bogenstadiums vorhanden war. Hieraus erklärt sich die Beobachtung, daß das Anwachsen der Intensität der Funkenlinien von der Kollektorgeschwindigkeit abhängig war.

Das Anwachsen des Stromes i_G zur dritten Elektrode wurde leider nicht beobachtet. Da dieser Strom aus positiven Ionen besteht, sollte er langsamer anwachsen als i_P.

Die Intensität der Bogenlinien hatte innerhalb $5 \cdot 10^{-6}$ Sek. ihren Grenzwert erreicht, während dieses bei den Funkenlinien erst nach $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Sek. eintrat. Diese Zeit ist ein Maßstab für die Zeit, welche zur Erreichung des Grenzwertes des Kathodenfalles nötig war. Da das Bogenspektrum in viel kürzerer Zeit vollständig entwickelt war, bedeutet diese Beobachtung, daß der Grenzwert des Kathodenfalles weit über der Spannung lag, welche zur Anregung des Bogens genügt. Da ferner die Intensität der Funkenlinien ein Maß für die Anzahl der positven Ionen gibt, folgt aus dieser Beobachtung, daß der größte Teil der Lichtemission des Bogens durch Elektronenstoß angeregt wird und nicht durch Wiedervereinigung. Zum selben Schluß gelangen Compton, Turner und Mc Curdy (a. a. O.).

Die Anwesenheit von positiven Ionen im Raume PG sowohl wie die Emission von Lichte in diesem Raume, beweisen, daß dieser Bogen einen extremen Fall darstellt, in welchem die positiven Ionen bis dicht an die Anode und durch ihre Maschen hindurch laufen.

§ 7. Das Zwischenstadium. Nach dem Spannungswechsel wird die Linie 2537 weiterhin mit großer Intensität emittiert; dagegen verschwinden die Funkenlinien vollständig und auch die Intensität der anderen Bogenlinien fällt sofort auf sehr kleine Werte. Nach einer durchschnittlichen Zeit von $2 \cdot 10^{-4}$ Sek. steigt die Intensität der anderen Bogenlinien

wieder an, um dann im Laufe von $2 \cdot 10^{-3}$ Sek. wieder zu verschwinden, während die Intensität von λ 2537 inzwischen auf etwa $^1/_{100}$ ihres ursprünglichen Wertes sinkt und dann etwas langsamer als die anderen Linien weiter absinkt. Ohne Zweifel kann die Emission von λ 2537 nach Spannungswechsel auf Stoßanregung im langsam verschwindenden Kathodenfall zurückgeführt werden; es entsteht aber die Frage, warum die anderen Bogenlinien nicht auch angeregt werden. Als Erklärung genügt wahrscheinlich die bekannte Tatsache, daß man die Bogenlinien, außer der Linie 2537, nur selten unter der Ionisationsspannung bekommt. Es ist jedenfalls gut denkbar, daß der Kathodenfall sehr schnell unter den Wert sinkt, der zur Anregung der Bogenlinien nötig ist, aber erst nach längerer Zeit das Anregungspotential von λ 2537 unterschreitet. An Aufnahmen, die besonders stark belichtet waren, ist die Intensität der anderen Bogenlinien in diesem Stadium meßbar; und es stellt sich heraus, daß der Intensitätsverlauf nach dem ersten scharfen Abfall ungefähr dem von λ 2537 entspricht; dies weist auf gleichen Ursprung hin.

Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Unterbrechung in der Emission dieser Linien durch Absorption verursacht wird, denn die Anzahl der absorbierenden Atome sollte für diese Linien kleiner sein als für λ 2537; auch sollten im Zwischenstadium weniger absorbierende Atome vorhanden sein als im Bogenstadium. Ferner wurde die Unterbrechung der Emission auch bei den Linien $2P - 3D$ und besonders $2P - 5D$ (s. Fig. 3) beobachtet. Für diese Linien hat man aber nur unter außergewöhnlichen Umständen Absorption beobachtet[1])[2]). Außerdem wurde auf Kontrollaufnahmen, bei denen ein kontinuierliches Spektrum durch den Bogen in den Spektrographen geschickt wurde, keine Absorption im Zwischenstadium gefunden.

Daß die fortgesetzte Emission von λ 2537 durch Anregung im Kathodengefälle stattfindet, wird noch durch einige andere Beobachtungen gestützt. Die erste davon ist, daß der Abfall der Ströme i_N und i_G, beides Ströme positiver Ionen, ungefähr so schnell verläuft wie der Intensitätsabfall von 2537. Beide Ströme, sowie die Intensität der Linie, sinken innerhalb $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Sek. nach Spannungswechsel auf einen kleinen Bruchteil ihrer Anfangsbeträge. Ungefähr die gleiche Zeit ist zum Aufbau des Kathodenfalls nötig. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang das Verhalten des bläulich-weißen Bogentyps. Da kein Kathodenfall vorhanden ist, müßten Anregung und Ionisation sofort nach Spannungswechsel aufhören. Dementsprechend wurde nicht nur ein äußerst schneller

[1]) Metcalfe und Venkatesacher, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 149, 1921.
[2]) Pflüger, Ann. d. Phys. **26**, 789, 1908.

Abfall von i_N und i_G beobachtet, sondern auch ein plötzlicher Abfall der Intensität von λ 2537, dem ein weiteres exponentielles Absinken mit Halbwertzeit von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Sek. folgte. In diesem Falle ist das Nachleuchten von λ 2537 wahrscheinlich dieselbe Erscheinung, die vom Verf.[1]) in der Emission eines Resonanzgefäßes beobachtet worden ist, denn die Zerfallskurven sind sehr ähnlich, und in beiden Fällen wurde kein Nachleuchten der anderen Linien beobachtet.

Der zeitliche Verlauf der Ströme zu den Elektroden nach Spannungswechsel, weist mehrere interessante Einzelheiten auf. Daß die Ströme i_G und i_N dieselbe Abfallgeschwindigkeit haben, ist verständlich, da beide Ströme aus positiven Ionen bestehen. Integriert man die Fläche unter den Stromzeitkurven, so erhält man Werte für die Anfangskonzentrationen der positiven Ionen in den beiden Räumen, die in ihrer Größenordnung mit den von McCurdy[2]) gemessenen Werten übereinstimmen.

Einigermaßen überraschend ist die Tatsache, daß die Werte des Nachstromes i_N unabhängig vom Werte der Hilfsspannung sind, für alle Werte zwischen — 2 und — 80 Volt. Dies scheint auf Bildung eines starken Potentialgefälles um die jetzt negativ geladene Anode hinzuweisen. Bei den existierenden Konzentrationen ist die Bildung solch eines Potentialgefälles immerhin möglich. Dadurch würde der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen eine obere Grenze auferlegt werden.

Der Strom i_P änderte sein Vorzeichen immer sofort, wenn die Hilfsspannung negativ war; dies ist zu erwarten wegen der großen Anzahl von positiven Ionen in der Nähe der Anode. Der Elektronenstrom zur Anode, welcher bei kleinen positiven Werten der Hilfspannung (bis 1 Volt) beobachtet wurde, war natürlich ein verschwindender Strom, da der Bogen bei diesen Spannungen nicht erhalten bleibt.

Interessant ist die langsame Umkehrung des Stromes i_G in den Fällen, wo $e_G - e_N$ beim Spannungswechsel das Vorzeichen ändert. Die Erklärung beruht auf der Tatsache, daß während des Bogenstadiums der Strom zur Elektrode G ein Strom positiver Ionen ist, so daß man annehmen kann, daß in diesem Stadium eine ziemlich hohe Konzentration von Ionen auch um G herum existiert. Durch die Trägheit dieser Raumladung werden positive Ionen auch noch in der ersten Zeit nach der Spannungsumkehr gezwungen, nach G zu diffundieren; und erst nach Zerfall dieser Raumladung werden negative Ionen durch die Spannung zu G hingezogen. Zu dieser Deutung stimmt sehr gut die Zeit, die bis zur Stromumkehr verging. In einigen

[1]) Hayner, a. a. O.
[2]) McCurdy, a. a. O.

Fällen war diese Zeit nicht weniger als $2 \cdot 10^{-4}$ Sek., in guter Übereinstimmung mit der Zeit der Nachemission von λ 2537, welche als Zerfallszeit der positiven Raumladung um die Glühkathode gedeutet wurde.

§ 8. Das Nachleuchten. Nachdem die Intensität von λ 2537 etwa auf $^1/_{100}$ ihres ursprünglichen Wertes gesunken war, traten die anderen Bogenlinien wiederum mit bedeutender Intensität auf; dieses „Nachleuchten" dauerte bis etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Sek. nach Spannungswechsel. Aus mehreren Gründen wird dieses Nachleuchten als das Wiedervereinigungsspektrums von Quecksilber gedeutet.

Erstens ist die Wahrscheinlichkeit anderer Entstehungsmöglichkeiten sehr gering. Da das Nachleuchten erst anfängt, nachdem λ 2537 verloschen ist, kann es nicht durch Stoßanregung im Kathodenfall entstehen. Auch ist die Anregung durch Stoß positiver Ionen unmöglich; dazu wären viel höhere Werte der Hilfsspannung nötig. Anregung durch Elektronen unter der Beschleunigung der Hilfsspannung ist unwahrscheinlich wegen der langen Zeit vor Erscheinen des Nachleuchtens, und weil Charakter, Intensität, Erscheinungszeit und Dauer vollständig von der Hilfsspannung unabhängig sind. Überhaupt scheitert jeder Versuch, das Nachleuchten durch Stoßionisation zu erklären, an der Erklärung der Tatsache, daß die Intensitätsverhältnisse im Nachleuchten anders sind als im zugehörigen Bogenspektrum. Leider ist nichts über die Intensitätsverhältnisse weder in einem Wiedervereinigungsspektrum, noch in einem Stoßanregungsspektrum bekannt. Ein theoretischer Vergleich ist deshalb unmöglich. Da aber das Bogenspektrum in diesem Falle als Stoßanregungsspektrum bekannt ist, ist ein anderer Ursprung für das Nachleuchten sehr wahrscheinlich.

Die Deutung der relativen Intensitätsunterschiede der beiden Spektren wird dadurch erschwert, daß im Bogenstadium eine große Anzahl von Atomen sich in den $2\,p_i$ Zuständen befindet und daher die Linien des Bogenspektrums, die hier in Frage kommen, absorbieren kann[1]), während dies im Nachleuchten viel weniger der Fall sein muß, schon wegen der schwachen Intensität von λ 2537 in diesem Stadium. Würden also die höheren Glieder der Serien weniger absorbiert als die ersten, so wäre ihre Intensität im Bogenstadium verhältnismäßig kleiner; und dies entspricht genau den Beobachtungen. Jedoch haben Turner und Compton[1]) gefunden, daß die höheren Glieder der betreffenden Serien weniger absorbiert werden als die ersten. λ 2537 wird natürlich in beiden

[1]) Turner und Compton, Phys. Rev. **52**, 606, 1925.

Stadien gleich stark absorbiert, denn selbst im Bogenspektrum war die Anzahl der angeregten Atome wohl klein gegen die Anzahl normaler Atome.

In diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse von Rayleigh[1]) von großem Interesse. Rayleigh ließ den leuchtenden Dampf aus einer Quecksilberlampe in ein langes Seitenrohr destillieren. Durch verschiedene Elektroden in Form von geschlitzten Metallröhren konnte er den Einfluß negativer Spannung auf das Leuchten studieren. Er fand, daß im Seitenrohr, also außerhalb des Bereichs der elektrischen Felder, die höheren Serienglieder erst eine Zeit lang im Verhältnis zu den anderen an Intensität gewannen, dann aber wieder abschwächten. Er fand auch, daß das Leuchten des Dampfes durch negativ geladene Elektroden sehr schnell ausgelöscht wurde; gleichzeitig wurden Ströme positiver Ionen zu den Elektroden beobachtet. Die Geschwindigkeit des Auslöschens war für alle Linien gleich, nur daß λ 2537 etwas langsamer gelöscht wurde. Ferner wurde ein Teil der Intensität von λ 2537, sowie das kontinuierliche Spektrum von Quecksilber nicht ausgelöscht. Angesichts der Ergebnisse über das Löschen vermutete Rayleigh Wiedervereinigung als die Quelle des Leuchtens, ohne jedoch die Einzelheiten der Ergebnisse zu erklären.

Die Ergebnisse sind offenbar denen dieser Untersuchung ähnlich, mit dem Unterschied, daß Bogenlicht und Nachleuchten von Rayleigh räumlich getrennt werden, während hier die Trennung zeitlich durchgeführt ist. In beiden Fällen war der Abfall von λ 2537 im Nachleuchten langsamer als der der anderen Linien. Bemerkenswert ist, daß weder der Spektrograph von Rayleigh noch der in dieser Untersuchung verwendete die Linie 2537 von der Linie 2539 des Hg-Moleküls zu trennen vermochte. Dies erklärt die Tatsache, daß ein Teil der Intensität von 2537, zusammen mit dem kontinuierlichen Spektrum, nicht ausgelöscht werden konnte. Obwohl das Spektrum des Moleküls in dieser Untersuchung sonst nicht beobachtet wurde, ist es möglich, daß ein Teil der Intensität von λ 2537 im Nachleuchten aus λ 2539 bestand. Eine andere Ähnlichkeit besteht in der Beobachtung von Rayleigh, daß die höheren Serienglieder eine Zeit lang im Nachleuchten höhere Intensität hatten als im Bogen. Der darauffolgende Rückgang in der relativen Intensität dieser Linien ist in dieser Untersuchung nicht beobachtet worden. Interessant ist auch die Beobachtung von Rayleigh, daß obwohl die Intensität des kontinuierlichen Spektrums an irgend einer Stelle des Seitenrohres

[1]) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A) 108. 262. 1925.

nicht verändert wird, wenn man an derselben Stelle Spannung angelegt, d. h. löscht, sie dagegen merklich abgeschwächt wird, wenn man an einer Stelle löscht, die der Dampfstrom vorher passiert. Dieses bedeutet einen Zusammenhang zwischen Anzahl der erregten Moleküle und Anzahl der positiven Ionen. Entweder kann ein positives Ion in einem Dreierstoß mit einem neutralen Atom und einem Elektron ein angeregtes Molekül bilden, oder, wahrscheinlicher, bilden sich angeregte Moleküle aus angeregten und normalen neutralen Atomen, und die positiven Ionen ergänzen den Bestand an angeregten Atomen, indem sie Elektronen auf metastabilen Bahnen binden.

Eine weitere Stütze der Erklärung des Nachleuchtens als Wiedervereinigungsspektrum ist, daß die Emission des Nachleuchtens erst dann den maximalen Wert erreicht, wenn die Emission von λ 2537 fast gänzlich aufgehört hatte. Da die Wahrscheinlichkeit einer Bindung dem Quadrat der Elektronengeschwindigkeit umgekehrt proportional ist, muß die Anzahl der Wiedervereinigungen steigen, sobald die Elektronengeschwindigkeit nicht mehr im Kathodenfall gesteigert wird. Eine ähnliche Deutung verlangt die Beobachtung, daß die Emission des Nachleuchtens im Raume außerhalb der Anode viel früher einsetzt, vermutlich weil die elektrische Feldstärke und somit die Elektronengeschwindigkeit in diesem Raume klein ist.

Weitere Beobachtungen, welche zum gleichen Schluß über die Quelle des Nachleuchtens führen, sind, daß die Dauer der positiven Ionenströme i_N und i_G ungefähr so lang ist wie diejenige des Nachleuchtens $2 \cdot 10^{-3}$ Sek., und schließlich, daß die Intensität des Nachleuchtens um so größer war, je schneller die Intensität von λ 2537 im Zwischenstadium verschwand (Tabelle 1). Das heißt, je schneller durch Verteilung der positiven Ionen der Kathodenfall zerstört wurde, desto zahlreicher waren am Anfang des Wiedervereinigungsvorgangs die Ionen noch vorhanden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. H. W. Webb für die Anregung zu der Arbeit und für wertvollen Rat während der Untersuchung herzlich danken. Ferner danke ich Herrn Dr. B. Kurrelmeyer für die deutsche Übersetzung der Arbeit und den Herren C. M. Slack und George Dean für Unterstützung bei den Messungen.

Phoenix Physical Laboratory, Columbia University, New York City,
1. Sept. 1925.

Über das L-Röntgenabsorptionsspektrum von Antimon.

Von Axel Jönsson in Upsala.

(Eingegangen am 30. November 1925.)

Die L_{III}-Absorptionskante des Antimons ist sowohl für das reine Element als bei einer Anzahl von chemischen Verbindungen gemessen worden, und daraus sind die von den chemischen Bindungen des absorbierenden Atoms verursachten Störungen in Wellenlänge und Erregungsspannung der Kante berechnet.

Durch die Untersuchungen von Bergengren[1]) und Lindh[2]) ist nachgewiesen worden, daß die Lage der K-Röntgenabsorptionskanten der Elemente von dem chemischen und physikalischen Zustand des absorbierenden Atoms abhängig ist. Besonders eingehend hat Lindh die Absorptionskanten von Phosphor, Schwefel und Chlor untersucht, wobei sich ergab, daß die von den chemischen Bindungen verursachten Verschiebungen hauptsächlich von dem Valenzwert des absorbierenden Atoms abhängig sind. Gute experimentelle Beiträge hat Stelling[3]) geliefert, der auch einen Versuch, die Ergebnisse theoretisch zu erklären, gemacht hat. Messungen über denselben Effekt an den L-Absorptionskanten wurden von Coster[4]) an den Elementen Sn, Sb, Te und J und von Tandberg[5]) bei einigen J-Verbindungen ausgeführt. Ebenso wie die K-Kanten sind auch die L-Kanten gegen kürzere Wellenlängen verschoben, wenn die absorbierenden Atome in chemische Verbindungen eingehen. Die Messungen der L-Kanten umfassen jedoch nur eine sehr geringe Anzahl von Verbindungen, so daß daraus nicht zu ersehen ist, ob etwaige Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind. Aus diesem Grunde habe ich die fraglichen Verschiebungen bei einer Anzahl von Antimonverbindungen, teils von drei- und teils von fünfwertigem Antimon, untersucht. In der L-Reihe hat man bekanntlich drei Kanten, von denen aber zwei ziemlich schwach und daher schwer genau meßbar sind. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt, die Lage der schärfsten Kante, L_{III}, zu messen.

Die Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Universität Lund ausgeführt.

---

[1]) ZS. f. Phys. **3**, 247, 1920.
[2]) Dissertation, Lund 1923.
[3]) ZS. f. phys. Chemie **117**, 161, 1925.
[4]) ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924.
[5]) Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **18**, Nr. 14, 1924.

Die experimentellen Anordnungen waren von derselben Art wie die von Lindh benutzten, ein Siegbahnscher Vakuumspektrograph mit der Absorptionsschicht zwischen Spalt und Kristall. Als Schichtenträger diente schwarzes Seidenpapier, in welches die zu untersuchende Substanz eingerieben war. Die Substanzmenge war von der Größenordnung 1 bis 2 mg/cm^2. Die Spaltweite war 0,1 mm und der Abstand zwischen Platte und Drehungsachse 125,1 mm. Als Gitter wurde ein Quarzkristall ($2d = 8494$ X-E.) benutzt. Bei den ersten Aufnahmen wurde Kalkspat verwendet. Dieser Kristall wurde aber verlassen, da die L_{III}-Kante von Antimon in der Nähe der K-Kante von Calcium liegt, wodurch die Antimonkante geschwächt wird. Die Antikathode war mit Wolfram belegt. Die Spannung am Rohre betrug 10 bis 12 Kilovolt; die Stromstärke durch die Röhre war im Durchschnitt etwa 30 mA und die Expositionszeiten 5 bis 8 Stunden. Sämtliche Platten wurden vor den Ausmessungen photometriert. Als Referenzlinie wurde WL_{α_2} der zweiten Ordnung benutzt ($\lambda = 1473{,}48$ X-E.).

In der nachstehenden Tabelle sind die Messungsergebnisse zusammengestellt. In der ersten Spalte ist die chemische Zusammensetzung der untersuchten Absorptionsmedien, von dem Chemischen Institut der Universität Lund zur Verfügung gestellt, angegeben. Da einige der fünfwertigen Antimonverbindungen schlecht definiert sind, betrachte ich die chemischen Formeln nur als Präparatbezeichnungen; es können möglicherweise Abweichungen von den angegebenen Zusammensetzungen vorkommen. a bezeichnet den Abstand zwischen der Absorptionskante und der Referenzlinie. Auf der Photometerkurve ist dabei der Abstand zwischen der Linie und dem Inflexionspunkt des der Kante entsprechenden Kurventeils gemessen. Die letzte Spalte enthält die durch die Störung verursachte Änderung der der L_{III}-Kante entsprechenden Erregungsspannung in Volt.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die hier gemessenen Verschiebungen wesentlich kleiner sind als die von Lindh bei der K-Kante von P, S und Cl gemessenen, die 20 Volt betragen konnten. Es ist von vornherein zu erwarten, daß dieser Effekt im allgemeinen mit wachsender Ordnungszahl der Elemente kleiner wird. Weiter sind die Verschiebungen größer für Verbindungen mit fünfwertigem Antimon als für solche mit dreiwertigem, mit Ausnahme von Sb_2S_5. Der Mittelwert der Störung der Erregungsspannung ist für die dreiwertigen Verbindungen 6,5 Volt und für die fünfwertigen 8,6 Volt, wobei der erhaltene Wert bei Sb_2S_5 nicht mitgerechnet ist. Die entsprechenden Mittelwerte der Wellenlänge

sind 2988,3 und 2986,8 X-E.. Die Wellenlänge der L_{III}-Kante von Antimon ist früher von Lindsay gemessen; er fand den Wert 2994,5 X-E.

	Präparat	a mm	$\Delta\varphi$	λ X-E.	$\Delta\lambda$	$\frac{\nu}{R}$	ΔV
	Sb	0,74	10,2′	2993,0	—	304,45	—
	Sb	0,76	10,5′				
	Sb_2O_3	0,57	7,8′	2987,4	— 5,6	305,02	7,7
	Sb_2O_3	0,59	8,1′				
	Sb_2S_3	0,59	8,1′	2987,9	— 5,1	304,97	7,0
Dreiwertige	SbJ_3	0,63	8,7′	2988,7	— 4,3	304,89	5,9
Verbindungen	SbJ_3	0,60	8,3′				
	SbOCl	0,64	8,8′	2989.4	— 3,6	304,82	5,0
	$KSbOC_2O_4$	0,59	8,1′	2987,9	— 5,1	304,97	7,0
	$KSbO(OCOHCOH)_2$	0,61	8,4′	2988,5	— 4,5	304,91	6,2
	nH_2O, Sb_2O_5	0,55	7,6′	2986,7	— 6,3	305,09	8,7
	Sb_2S_5	0,69	9,5′	2991,0	— 2,0	304,65	2,8
Fünfwertige	$Cu(SbO_3)_2 + nH_2O$	0,58	8,0′	2987,4	— 5,6	305,02	7,7
Verbindungen	$Cu(SbO_3)_2 + nH_2O$	0,57	7,8′				
	$K_2H_2Sb_2O_7$	0,54	7,4′	2986,2	— 6,8	305,14	9,4

Eine Andeutung von Feinstruktur in der Kante habe ich nur bei nH_2O, Sb_2O_5 und SbOCl bemerkt. In der ersten Verbindung habe ich eine Nebenkante mit der Wellenlänge 2989,1 X-E., in der zweiten 2992,3 X-E. gemessen. Wie Lindh[1]) und Katherine Chamberlain[2]) gezeigt haben, hat man guten Grund anzunehmen, daß die Röntgenstrahlen eine Reduktion der höheren Sauerstoffverbindungen in der absorbierenden Schicht verursachen, und daß also diese Nebenkante dem Bestrahlungsprodukte Sb_2O_3 und Sb zuzuschreiben ist. Auf einigen Platten habe ich auch die von Lindh in der oben erwähnten Arbeit ausführlich studierte Schwärzung an der kurzwelligen Seite der Kante gefunden. Sie war aber zu schwach, um meßbar zu sein.

Lund und Upsala, 28. November 1925.

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 210, 1925.
[2]) Nature, Oktober 1924.

Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. III.

Reflexion an Magnesiumoxydflächen.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. November 1925.)

Es wird hier gezeigt, daß statt der empirischen Gesetzmäßigkeit für die Änderung des Teilreflexionsvermögens mit dem Reflexionswinkel, welche von Henning und Heuse[1]) für Magnesiumoxyd gefunden ist, auch eine theoretische Gesetzmäßigkeit festgestellt werden kann. Die Ergebnisse anderer Messungen werden mit denen von Henning und Heuse verglichen.

In der Arbeit „Über den Koeffizienten der diffusen Reflexion von Magnesiumoxyd" haben Henning und Heuse[2]) gezeigt, daß die Oberflächenhelligkeit H einer mit Magnesiumoxyd bedeckten Fläche bei senkrechter Inzidenz des Lichtes eine Funktion des Reflexionswinkels r ist. Die relativen Änderungen von H_r können dabei durch die folgende empirische Formel ausgedrückt werden:

$$\frac{H_r}{H_{r=0}} = 1 + 1{,}3 \sin^4\left(\frac{r}{2}\right). \tag{1}$$

Diese Formel ergibt eine Übereinstimmung mit dem Experiment in den Grenzen von etwa $\pm$ 1,3 Proz.

Ich habe nun in meiner Arbeit „Zur Theorie der diffusen Reflexion, II"[3]) gezeigt, daß die Intensität J_r des von einer matten Oberfläche reflektierten Lichtes durch die folgende Gleichung bestimmt werden kann (der einfallende Lichtstrom ist bei allen Einfallswinkeln konstant):

$$J_r = \frac{a}{2} F(i', d) + b \cos r + \left[\frac{a_1}{2} F(i', d) + b_1 \cos r\right] B, \tag{2}$$

wobei

$$F(i', d) = \frac{\sin^2(i'-d)}{\sin^2(i'+d)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i'-d)}{\operatorname{tg}^2(i'+d)},$$

$$i' = \frac{i+r}{2},$$

$$d = \operatorname{arc\,sin} \frac{\sin i'}{n},$$

$$B = \frac{\cos i \cos r}{\cos i + \cos r}$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **10**, 111, 1922.
[2]) l. c.
[3]) ZS. f. Phys. **35**, 34, 1925.

und a, b, a_1, b_1 Konstanten sind, welche durch die Art der reflektierenden Oberfläche bedingt sind.

Falls der reflektierende Körper wenig absorbiert, wird der Wert von $\frac{a}{2} F(i', d)$ bzw. $\frac{a_1}{2} F(i', d)$ relativ klein sein[1]), weshalb man in erster Annäherung auf dieses Glied verzichten kann. Dann erhält man

$$J_r = b \cos r + b_1 \cos r \cdot B$$

und

$$\frac{J_r}{J_{r=0} \cos r} = M + M_1 \cdot B,$$

wo

$$M = \frac{b}{J_{r=0}}$$

und

$$M_1 = \frac{b_1}{J_{r=0}}$$

ist. Da aber

$$\frac{J_r}{J_{r=0} \cos r} = \frac{H_r}{H_{r=0}}$$

ist, so findet man, daß annähernd:

$$\frac{H_r}{H_{r=0}} = M + M_1 B \tag{3}$$

ist, erhält also einen Ausdruck, welcher von der empirischen Formel (1) verschieden ist. Doch kann man eine gute Übereinstimmung dieser Formel (3) mit den Beobachtungsergebnissen von Henning und Heuse erzielen. In der folgenden Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Werte von

$$\frac{H_0}{H_{r=0}} = \varepsilon$$

gegeben.

Tabelle 1.

$r =$	35	36	55	60	80°	
ε beob. . .	0,968	—	0,900	—	0,750	Rot } 1. Messung
ε beob. . .	0,968	—	0,916	—	0,790	Grün }
ε beob. . .	—	0,965	—	0,896	0,752	Rot } 2. Messung
ε beob. . .	—	0,965	—	0,899	0,762	Grün }
ε ber. . .	0,968	0,965	0,911	0,892	0,770	$E = 0{,}675 + 0{,}65\, B$

Wie aus dieser Tabelle 1 ersichtlich ist, haben wir eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Deshalb kann man

[1]) Vgl. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **32**, 514, 1925.

die Formel (3) statt der Formel (1) annehmen. In unserem Falle erhält man dann folgende Werte von ε (Teilreflexionsvermögen) für verschiedene r:

Tabelle 2.

$r=$	0	10	20	30	40	45	50	60	70	80	90°
ε . .	1,000	0,997	0,990	0,977	0,957	0,945	0,929	0,892	0,843	0,770	0,675

Die Werte dieser Tabelle sind aber keineswegs für alle möglichen Magnesiumoxydflächen gültig, denn von Fall zu Fall können die Konstanten der Formel (3) sich ändern. So zeigen z. B. die Werte von ε, die von mir in Gemeinschaft mit Woronkoff[1]) erhalten sind, schon eine andere Abhängigkeit vom Winkel r. In diesem Falle entsprechen die beobachteten Werte von ε etwa der Formel:

$$\varepsilon = 0{,}73 + 0{,}54\, B.$$

Die Ergebnisse von Hutchins[2]) aber führen zu der Formel:

$$\varepsilon = 0{,}66 + 0{,}68\, B;$$

liegen also nahe den Ergebnissen von Henning und Heuse. Jedenfalls ist der Beobachtungsfehler bei mir und Woronkoff wie auch bei Hutchins bedeutend größer als bei Henning und Heuse. Deshalb kann man als die besten Werte von ε diejenigen annehmen, welche in Tabelle 2 gegeben sind.

Um zu zeigen, wie noch bis in die neueste Zeit die Kenntnis der Reflexion von Magnesiumoxydflächen ungenügend bekannt war, sei noch zum Schluß die kürzlich erschienene Arbeit von Wolmeringer[3]) erwähnt, in welcher die Helligkeitsverteilung auf beleuchteten Zylindern untersucht wird. Es werden unter anderem auch mit Magnesiumoxyd bedeckte Zylinder studiert. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit lassen sich leicht die Werte von $\frac{\varepsilon}{\cos i}$ z. B. für einen solchen Fall berechnen, daß die Beobachtungs- und Beleuchtungsrichtung parallel zueinander sind. In diesem Falle setzen wir:

$$i = -r$$

und[4])

$$\frac{J_{r=-i}}{J_{r=0}\cos r} = \frac{\varepsilon}{\cos i}; \tag{4}$$

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 358, 1925.
[2]) Hutchins, Sill. Journ. **6**, 373, 1898.
[3]) Paula Wolmeringer, ZS. f. Phys. **34**, 184, 1925.
[4]) J_r gibt die Intensität des von einer Flächeneinheit reflektierten Lichtes mit $1/\cos i$ multipliziert.

wonach man nach Formeln (2) und (4) nach passender Wahl der Konstanten den Wert $\frac{\varepsilon}{\cos i}$ für beliebige i erhält. In Fig. 1 sind die theoretischen Kurven mit den Beobachtungsergebnissen[1]) von Wolmeringer zusammengestellt. Obwohl wir eine ausgezeichnete Übereinstimmung

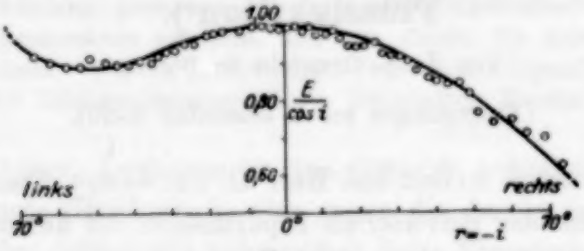


Fig. 1.

der Theorie mit dem Experiment haben, sind doch die Konstanten für die rechte und linke Seite des Zylinders durchaus verschieden. Diese Konstanten sind in der folgenden Tabelle gegeben.

Tabelle 3.

	a	b	a_1	b_1	n
Rechts	0,047	0,39	0,000	1,20	1,74
Links	4,20	0,00	0,000	1,46	1,74

Wenn hier die Beobachtungsergebnisse nicht durch einen großen systematischen Fehler gefälscht sind, so ist aus Fig. 1 klar, wie verschieden die einzelnen Teile einer Magnesiumoxydfläche sich verhalten. Daher wäre es von großer Bedeutung, die Herstellungsart solcher Flächen für photometrische Zwecke genauer auszuarbeiten.

Moskau, Plechanoff Institut für Volkswirtschaft, November 1925.

[1]) Einer graphischen Darstellung entnommen.

Bemerkung zur Arbeit von G. Szivessy, Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten[1]).

Von L. S. Ornstein in Utrecht.

(Eingegangen am 1. Dezember 1925).

In der genannten Arbeit hat Herr G. Szivessy über einen Versuch berichtet, der nach der Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten positiv ausfallen sollte. Ein Kondensator, teilweise gefüllt mit einer solchen Flüssigkeit, wird nach dieser Theorie, wenn ein Magnetfeld senkrecht zu den Platten angesetzt wird, eine Potentialdifferenz erhalten.

Nun habe ich gezeigt[2]), daß man die Kastschen Versuche über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Dielektrizitätskonstante nur deuten kann, wenn man annimmt, daß eine kristallinische Flüssigkeit als ein Aggregat von Elementarkristallen aufgefaßt wird; denn für den Fall der Annahme, daß Moleküle durch das Feld orientiert werden, ist man genötigt, den Molekülen unwahrscheinlich große Magnetonenzahlen zuzuschreiben. Wenn man sich nun auf den Boden der Kristallaggregathypothesen stellt, ist das negative Resultat der Szivessyschen Versuche leicht zu verstehen. Denn das Ansetzen des Feldes hat jetzt nur eine Änderung der Dielektrizitätskonstante zur Folge, wodurch keine Potentialänderung am Kondensator auftritt. Es wäre interessant, zu untersuchen, ob das durch das Magnetfeld orientierte Aggregat Pyroelektrizität zeigt.

Herr G. Szivessy war so freundlich, mir brieflich mitzuteilen, daß bis zu seiner Meßgenauigkeit dieser Effekt nicht existiert.

Utrecht, November 1925. Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 474, 1925.

[2]) Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924.

Der Abkühlungseffekt an Oxydkathoden.

Von **G. Michel** und **H. J. Spanner** in Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 10. November 1925.)

Es wird die Abkühlung gemessen, die glühende Oxydkathoden durch den entweichenden Elektronenstrom erfahren, und aus dieser die Austrittsarbeit $\delta\varphi$ der Elektronen errechnet. Für CaO, SrO, BaO wird befriedigende Übereinstimmung mit den nach der Sättigungsstrommethode ermittelten Werten für $\delta\varphi$ gefunden.

1. **Einleitung.** Legt man an eine etwa als Achse einer zylindrischen Anode angeordnete Glühkathode eine gegen die Anode negative Spannung an, so erfährt der Glühdraht bekanntlich beim Einsetzen des Elektronenstromes eine meßbare Abkühlung. Für die dem Drahte durch den Elektronenstrom entzogene Gesamtenergie (Energie, die beim Durchdringen der Metalloberfläche verbraucht wird, plus Energie, welche die Elektronen nach dem Austritt aus dem Metall noch haben) liefert die Richardsonsche Theorie[1]) der Glühelektronenemission die Formel:

$$U = N(\varepsilon \cdot \delta\varphi + 2kT), \tag{1}$$

in welcher N die Anzahl der vom Drahte entweichenden Elektronen, $\delta\varphi$ die Arbeit in Volt, die das Elektron beim Durchsetzen der Oberfläche zu leisten hat, bedeutet. k ist die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur.

Dieser Abkühlungseffekt ist schon wiederholt Gegenstand von Messungen gewesen, und zwar verfährt man dabei praktisch so, daß man U, T und den vom Drahte fortgehenden Elektronenstrom $N \cdot \varepsilon$ mißt, $\delta\varphi$ aus (1) errechnet und mit den nach anderen Methoden gefundenen Werten für diese Größe vergleicht. Die ersten Messungen sind die von Wehnelt und Jentzsch[2]) und Wehnelt und Liebreich[3]) an mit Calciumoxyd überzogenen Platindrähten. Sie verfuhren dabei so, daß sie die Widerstandsänderung, die der als Zweig einer Wheatstoneschen Brücke angeordnete Draht infolge der Abnahme seiner Temperatur erlitt, durch Erhöhung des Heizstromes rückgängig machten. Bezeichnet man mit i_1 den erhöhten, mit i_2 den ursprünglichen Heizstrom, so ergibt sich:

$$U = (i_1^2 - i_2^2)\, w, \tag{2}$$

[1]) O. W. Richardson, Phil. Trans. **201**, 516, 1903.

[2]) A. Wehnelt und F. Jentzsch, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 610, 1908; Ann. d. Phys. **28**, 537, 1909.

[3]) A. Wehnelt und H. Liebreich, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1057, 1913; Phys. ZS. **15**, 548, 1914.

wobei w den Widerstand des Drahtes bedeutet. Der Einfluß der durch den Anodenstrom im Drahte erzeugten Jouleschen Wärme wurde dadurch eliminiert, daß die Spannung einmal an das negative, das andere Mal an das positive Ende des Heizdrahtes gelegt wurde. So floß der Anodenstrom im Glühdraht das eine Mal im Sinne des Heizstromes, das andere Mal dagegen. Das Mittel aus beiden Messungen liefert den wahren Wert von U.

Weitere Versuche auf diesem Gebiet teilten Cooke und Richardson[1]) mit. Sie benutzten eine noch weiter unten zu besprechende Schaltung, bei der sich der Einfluß der durch den Anodenstrom im Drahte erzeugten Jouleschen Wärme automatisch kompensiert, und maßen den Abkühlungseffekt an Osmium- und Wolframdrähten.

Während nun die Messungen von Cooke und Richardson an reinen Metallen sehr gute Übereinstimmung mit den unter Benutzung der Richardsonschen Formel:

$$i = Ce^{-\frac{\epsilon\delta\varphi}{kT}}\sqrt{T} \tag{3}$$

(i Sättigungsstrom, C eine Konstante) aus den Sättigungsströmen ermittelten Werten für die Austrittsarbeit $\delta\varphi$ der Elektronen in Volt zeigen, schwanken die für Calciumoxyd gemessenen Werte zwischen 0,33 bis 9,4 Volt und zeigen somit weder eine Übereinstimmung in sich noch mit dem nach der Sättigungsstrommethode ermittelten Werte ($\delta\varphi = 2{,}4$). Wehnelt und seine Mitarbeiter suchen diese Tatsache durch eine zunehmende Zerstörung der Oxyde zu erklären, die Verdampfung und somit Verfälschung des Resultats zur Folge hat. Neuere Versuche haben aber gezeigt, daß es möglich ist, Oxydkathoden mehrere tausend Stunden zu belasten, ohne daß auch die geringste merkliche Veränderung an ihnen auftritt. Wir müssen also annehmen, daß die Zerstörung der Oxydkathode keine der Oxydemission wesentliche Erscheinung ist, sondern daß sie durch eine sekundäre Ursache hervorgerufen wurde. Als solche kommt in erster Linie unvollkommenes Vakuum in Frage. Nun ist aber in neuerer Zeit die Vakuumtechnik so wesentlich verbessert worden, daß es uns möglich schien, diese Versuche mit besserer Aussicht auf Erfolg wieder aufzunehmen.

2. Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Sie ist im wesentlichen identisch mit der von Cooke und Richardson benutzten, die sich bei Vorversuchen auch für unsere

[1]) Cooke und O. W. Richardson, Phil. Mag. **25**, 624, 1913; ebenda **26**, 472, 1913.

Zwecke als sehr brauchbar erwiesen hatte. Der Glühfaden der Röhre bildet bei dieser Schaltung den einen Zweig a einer Wheatstoneschen Brücke. Den Zweig b bildet ein Rheostat, der etwa den gleichen Widerstand wie der Heizdraht besitzt. Zweig c war ein 1000-Ohm-Kasten, Zweig d ein ebensolcher mit Laufstöpsel. Im Brückenzweig befand sich ein Spiegelgalvanometer G mit Ayrtonschem Nebenschluß. Der durch die Zweige a, b und d, c fließende Strom war durch den variablen Widerstand R regulierbar und durch den Kommutator K umkehrbar. Er konnte im Präzisionsamperemeter M_1 gemessen werden. Die die Elektronen beschleunigende Spannung wurde vom Potentiometer P entnommen, das einerseits an der Anode der Röhre, andererseits an der Mitte eines 2000 Ohm betragenden Widerstandes w lag, der parallel zu dem Widerstand des Zweiges b geschaltet war. Auch dieser Strom war kommutierbar und konnte mit dem Milliamperemeter M_2 gemessen werden. Der Vorteil dieser Schaltung ist der, daß sie so wirkt, als ob der negative Pol der Elektrodenspannung an der Mitte des Heizfadens angelegt wäre, so daß der Anodenstrom im Drahte zu gleichen Teilen im Sinne und gegen den Sinn des Heizstromes fließt. Die wegen der Veränderung des Heizstromes durch den Anodenstrom notwendige Korrektion erfolgt also bei dieser Schaltung automatisch.

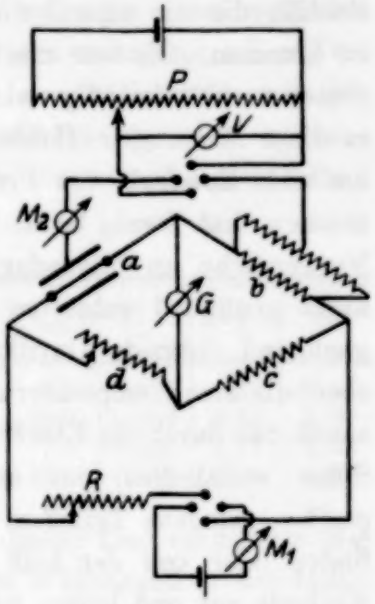


Fig. 1.

3. Verlauf einer Messung. Zunächst wurde durch den Widerstand R der Heizstrom so einreguliert, daß der Glühfaden die durch Vorversuche ermittelte und mit einem Wannerpyrometer gemessene Gebrauchstemperatur annahm. Gleichzeitig wurde der Widerstand des Zweiges b der Brücke so variiert, daß das Brückengalvanometer G stromlos blieb. So wurde der Widerstand b des Heizdrahtes bei der Gebrauchstemperatur gemessen. Der Heizstrom i_2 wurde am Milliamperemeter M_1 abgelesen. Wurde jetzt an die Glühkathode eine gegen die Anode negative Spannung angelegt, so zeigte das Milliamperemeter M_2 das Einsetzen des Elektronenstromes an, der eine Temperaturerniedrigung und infolgedessen eine Verkleinerung des Widerstands des Heizdrahtes zur Folge hatte. Das Brückengalvanometer zeigte mithin einen Ausschlag

an. Jetzt wurde durch Ausschaltung von Widerstand bei R die Stromstärke so weit erhöht, bis das Galvanometer G wieder stromlos war. Die Stromstärke i_1, bei der dies der Fall war, wurde am Milliamperemeter M_1 abgelesen. Aus i_1, i_2 und w ergab sich gemäß Formel (1) und (2) die Austrittsarbeit $\delta\varphi$ der Elektronen in Volt aus dem betreffenden Material.

4. Versuche. Zunächst versuchten wir, mit der schon von dem einen von uns[1]) beschriebenen Röhre mit mit Quecksilber gedichtetem Schliff, die ein schnelles Auswechseln der Kathode gestattet, zum Ziele zu kommen. Es war uns aber nicht möglich, Glaswand und Metallteile dieser verhältnismäßig voluminösen Röhre so gasfrei zu bekommen, wie es diese Messungen offenbar erfordern. Wir erhielten mit ihr Werte, die um viele Hunderte von Prozenten schwankten. Quantitative Angaben zu machen, hat wenig Sinn. Es sei nur gesagt, daß wir auf Grund dieser Vorversuche zu folgender Anschauung kamen: Es überlagern sich bei nicht genügend entgasten Röhren zwei Effekte. Erstens gibt die nicht genügend entgaste Oxydkathode negativ geladene Gasteilchen ab, die ebenfalls eine Temperaturerniedrigung der Kathode zur Folge haben und somit den durch die Elektronen hervorgerufenen Abkühlungseffekt in dem Sinne verfälschen, daß er zu groß gefunden wird. Zweitens prallen positiv geladene Teilchen, die sich entweder in der Entladungsbahn befinden oder von der heiß werdenden Anode abgegeben werden, auf die Kathode auf und heizen sie durch Ionenbombardement. Durch diese Erscheinung kann der Abkühlungseffekt zu klein gemessen werden. Es sei nebenbei erwähnt, daß es uns möglich war, vermittelst dieses Ionenbombardements eine Glühkathodenröhre stundenlang bei abgestelltem Heizstrom zu betreiben.

Da uns diese Versuche gezeigt hatten, daß es gar nicht oder doch nur sehr schwer möglich ist, mit an der Pumpe befindlichen Röhren brauchbare Resultate zu erzielen, gingen wir zur Benutzung abgeschmolzener, technischer Röhren mit Zylinderanordnung von Anode und Kathode über. Diese wurden eigens für unsere Zwecke unter Weglassung des Gitters hergestellt und besonderer Wert auf äußersten Entgasungszustand gelegt. Ein besonderer Grad von Härte wurde noch durch Verdampfung des Anodenmaterials (Nickel), die infolge der äußersten Belastung auftrat, erreicht.

Zur Prüfung unserer Anordnung und um Anschluß an die Richardsonschen Messungen zu erreichen, untersuchten wir zunächst den Ab-

[1]) H. J. Spanner, Ann. d. Phys. **75**, 609, 1924.

kühlungseffekt an einer Röhre mit Wolframdraht. Der von uns gefundene Wert von $\delta\varphi$ stimmt befriedigend mit dem von Cooke und Richardson mitgeteilten überein. Darauf untersuchten wir Röhren, die mit Platindraht versehen waren, welcher einen dünnen Überzug aus den Oxyden der Erdalkaligruppe besaß. Bei Beryllium- und Magnesiumoxyd konnten wir zu keinem Resultat kommen, und zwar offenbar deshalb, weil man bei dem geringen Emissionsvermögen dieser Oxyde zu sehr hohen Temperaturen gehen muß, um überhaupt einen meßbaren Effekt zu bekommen. Bei solchen Temperaturen tritt aber schon Verdampfen dieser Oxyde auf. Dagegen waren unsere Versuche mit den Oxyden von Calcium, Strontium und Barium erfolgreich. Die von uns für diese Substanzen und für Wolfram erhaltenen Werte sind aus Tabelle 1

Tabelle 1.

	$T_{abs.}$	w	i_1	i_2	i_{em}	$\frac{2kT}{\varepsilon}$	$\delta\varphi$	$\delta\varphi'$
W	2420	5,82	582,5	587,5	6,8	0,421	4,57	5
CaO	1493	1,61	1038	1046	10,0	0,257	2,45	2,40
SrO	1458	2,41	732,5	738,0	7,7	0,253	2,27	2,15
BaO	950	2,10	641,1	654,1	19	0,164	1,69	1,85

ersichtlich. In den Spalten steht der Reihe nach: Das verwandte Material (1), die absolute Temperatur (2) und der Widerstand w des Glühdrahtes (3). Spalte 4 und 5 enthalten die im Text erklärten Stromstärken i_1 und i_2, Spalte 6 den Emissionsstrom. In Spalte 7 sind die Werte $\frac{RkT}{\varepsilon}$ angegeben, für ihre Berechnung wurde der Wert $\frac{k}{\varepsilon} = 2{,}87 \cdot 10^{-7}$ zugrunde gelegt. In den beiden letzten Spalten stehen die von uns gefundenen Werte von $\delta\varphi$ und die Werte von $\delta\varphi'$, die Spanner[1]) nach der Sättigungsstrommethode gefunden hat. Die Übereinstimmung kann bei der zurzeit erreichbaren Meßgenauigkeit (etwa 10 Proz.) als befriedigend bezeichnet werden.

Dieses Resultat ist sehr bemerkenswert, denn nach unseren üblichen Vorstellungen sollte man annehmen, daß der Übergang eines Elektrons Platin–Oxyd–Vakuum unter genau demselben Energieverbrauch stattfindet, wie der Übergang Platin–Vakuum. Bei der Ermittlung von $\delta\varphi$ nach dem Sättigungsstromverfahren kann diese Energiebilanz zwar dadurch verschleiert werden, daß dem Heizstrom ein solcher Mehrbetrag an Energie entzogen wird, als den Verlusten durch Leitung und Strahlung

[1]) H. J. Spanner, l. c., S. 626.

entspricht, daß der Energieverbrauch beim Übergang Platin–Oxyd gerade kompensiert wird. Bei der von uns angewandten Methode kann aber etwas Derartiges nicht der Fall sein, denn hier wird immer direkt der Energieverbrauch mit und ohne Elektronenemission gemessen. Das nächstliegende wäre es wohl, an ein Herabbiegen des Randes des Schottkyschen[1]) „Elektronennapfes" durch äußere Felder zu denken, doch stößt man auch bei dieser Erklärungsmöglichkeit auf Schwierigkeiten. So scheinen also diese Versuche dafür zu sprechen, daß bei der Elektronenemission oxydbestrichener Drähte noch unbekannte Vorgänge vielleicht chemischer Natur eine wesentliche Rolle spielen. Versuche, diese Angelegenheit zu klären, sind im Gange.

Zum Schlusse möchten wir noch der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft für die Überlassung des Wannerpyrometers unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt danken wir herzlich für das dieser Arbeit entgegengebrachte große Interesse.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1925.

[1]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

Experimentelle Untersuchung über Brechung und Dispersion der Röntgenstrahlen bei Kristallreflexion in Glimmer.

Von **Axel Larsson** in Upsala.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 11. November 1925.)

Mit Benutzung des Glimmerkristalls sind in verschiedenen Ordnungen die Glanzwinkel für folgende Spektrallinien bestimmt worden: Cu $K\alpha_1$, Va $K\alpha_1$, Sn $L\beta_1$, K $K\beta_1$, Mo $L\beta_1$, Si $K\alpha$ und Al $K\alpha$.. Aus diesen Messungen geht hervor, daß die Abweichung vom Braggschen Gesetz als ein Brechungsphänomen in der Kristallfläche aufzufassen ist. Der Brechungsindex ist für die verschiedenen Wellenlängen berechnet. Die normale Dispersion folgt hier demselben Gesetz wie innerhalb des optischen Gebietes. Die Resultate deuten eine Art von anomaler Dispersion an.

Einleitung. Früher ist der Gitterkonstantenwert von Glimmer von De Broglie[1]) zu 10,1 Å.-E. angegeben. Mit einem besonderen Glimmerröntgenspektrographen hat W. S. Gorton[2]) Messungen ausgeführt, woraus M. Siegbahn[3]) den Wert 9,7 Å.-E. berechnet hat. Ferner haben Bergen Davis und H. M. Terrill[4]) unter Benutzung eines Ionisationsspektrometers mit der $K\alpha_1$- und der $K\beta_1$-Strahlung des Molybdäns eine Untersuchung über die Abweichungen vom Braggschen Gesetz ausgeführt. Da aber keine von diesen Messungen dem Stande der gegenwärtigen Röntgenspektroskopie entspricht, hat der Verfasser[5]) auf Vorschlag von M. Siegbahn eine Untersuchung über den Reflexionswinkel in verschiedenen Ordnungen an Cu-$K\alpha_1$-Strahlung ausgeführt.

Dabei wurde der Siegbahnsche Präzisionsvakuumspektrograph benutzt.

Anordnung der Versuche. Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der obenerwähnten und ist mit derselben Apparatur ausgeführt. Betreffs der Meßmethode wird auf die früheren Arbeiten von M. Siegbahn und auf die obenerwähnte Untersuchung des Verfassers hingewiesen. Die Röntgenröhre wurde mit pulsierendem Gleichstrom betrieben. Die Spannung war etwa 30 kV, die Stromstärke ungefähr 20 mA. Die Expositionszeit variierte von 2 bis 30 Minuten. Die Breite des Spaltes war

---

[1]) De Broglie, Journ. de phys. **4**, 265, 1914.
[2]) W. S. Gorton, Phys. Rev., März 1916.
[3]) M. Siegbahn, ebenda, September 1916.
[4]) B. Davis and H. M. Terrill, Proc. Nat. Acad. Amer., April 1922.
[5]) A. Larsson, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **19** [A], Nr. 14, 1925.

0,03 mm und der Radius des Spektrographen 183,13 mm. Der verwendete Kristall „Gl. 13“ ist von der Firma Steeg & Reuter in Homburg zubereitet. Das Glimmerblatt mit den Dimensionen 25 . 15 . 0,2 mm ist auf eine plane Glasplatte gekittet. Daß die reflektierende Fläche genügend plan ist, wurde durch eine optische Untersuchung festgestellt. Dafür bürgen auch die sehr kleinen Schwankungen der Winkelwerte.

Versuchsergebnisse. Die benutzten Spektrallinien und das Antikathodenmaterial gehen aus folgender Zusammenstellung hervor.

Tabelle 1.

Linie	Wellenlänge	Antikathodenmaterial
Cu $K\alpha_1$	1537,26 X-E.	Metallisches Kupfer
Va $K\alpha_1$	2498	Ammoniumvanadat
Sn $L\beta_1$	3378	Metallisches Zinn
K $K\beta_1$	3447	Kaliumsulfat
Mo $L\beta_1$	5166	Metallisches Molybdän
Si $K\alpha$	7109	Reines Silicium
Al $K\alpha$	8319	Metallisches Aluminium

In den Tabellen 2 bis 8 sind die Meßresultate zusammengestellt. Hier bedeutet

n die Ordnung des Spektrums,

t die Temperatur im Spektrographen,

a den mit dem Komparator bestimmten Abstand (in Millimetern) der Spektrallinien bei der doppelseitigen photographischen Aufnahme,

$4\varphi_0$ die Drehung des Plattenhalters zwischen den beiden Expositionen, welche auf einer Präzisionsskale mit zwei Mikroskopen mit Okularmikrometern abgelesen wurde,

φ den Glanzwinkel, der in Graden aus φ_0 und a durch den Ausdruck

$$\varphi = 0{,}25\left[4\varphi_0 + \frac{180}{\pi}\cdot\frac{a}{R}\right]$$

berechnet wird; R ist der Radius des Spektrographen.

Leider ist der Ausdehnungskoeffizient von Glimmer nicht bekannt, weshalb eine Korrektion der gemessenen Winkelwerte auf eine bestimmte Temperatur nicht möglich war. Es scheint jedoch, als ob der Koeffizient bei Glimmer so klein ist, daß die Temperaturänderungen, die hier vorkommen, keine merkbare Veränderung des Glanzwinkels verursachen. Daß das Braggsche Gesetz nicht genau gilt, wurde zum erstenmal in

Tabelle 2. Cu $K\alpha_1$ (λ = 1537,26 X-E.).

Platte	n	t	a	$4\varphi_0$	φ	φ Mittel	$\log \frac{\sin\varphi}{n}$
243 a	1	19,7°	0,321	17° 40′ 1,8″	4° 26′ 30,9″	—	—
243 b	1	19,4	0,312	17 40 6,8	4 26 29,5	—	—
245 a	1	20,5	0,319	17 40 1,8	4 26 30,3	—	—
245 b	1	19,5	0,317	17 40 6,0	4 26 31,0	—	—
246 a	1	20,1	0,316	17 40 4,7	4 26 30,1	—	—
246 b	1	20,3	0,308	17 40 6,7	4 26 28,4	4° 26′ 30,0″	8,888 988 3–10
247 a	3	20,5	0,529	53 29 52,2	13 24 57,0	—	—
247 b	3	20,4	0,516	53 30 3,0	13 24 56,1	13° 24′ 56,6″	8,888 394 6–10
248 a	5	20,8	0,465	90 50 0,0	22 24 41,0	—	—
248 b	5	20,5	0,472	90 49 59,1	22 24 42,7	22° 24′ 41,9″	8,888 325 5–10

Tabelle 3. Va $K\alpha_1$ (λ = 2498 X-E.).

Platte	n	t	a	$4\varphi_0$	φ	φ Mittel	$\log \frac{\sin\varphi}{n}$
249 a	1	21,0°	0,281	28° 49′ 57,5″	7° 13′ 48,5″	—	—
249 b	1	20,8	0,283	28 50 4,8	7 13 50,9	—	—
252 a	1	21,5	0,277	28 50 6,4	7 13 49,6	—	—
252 b	1	20,7	0,283	28 50 3,0	7 13 50,4	—	—
253 a	1	21,8	0,288	28 49 55,2	7 13 49,9	—	—
253 b	1	22,6	0,285	28 49 54,6	7 13 48,9	7° 13′ 49,7″	9,099 890 7–10
250 a	3	21,1	0,318	88 30 5,0	22 9 0,5	—	—
250 b	3	21,2	0,312	88 30 0,3	22 8 57,9	22° 8′ 59,2″	9,099 253 6–10
251 a	5	21,8	0,640	155 30 4,6	38 55 31,3	—	—
251 b	5	21,7	0,625	155 29 57,0	38 55 25,2	38° 55′ 28,2″	9,099 194 1–10

Tabelle 4. Sn $L\beta_1$ (λ = 3378 X-E.).

Platte	n	t	a	$4\varphi_0$	φ	φ Mittel	$\log \frac{\sin\varphi}{n}$
225 a	1	17,3°	0,619	38° 59′ 54,2″	9° 47′ 52,8″	—	—
225 b	1	17,5	0,613	39 0 1,5	9 47 53,0	—	—
246 b	1	19,2	0,618	39 0 1,8	9 47 54,4	9° 47′ 53,4″	9,230 903 4–10
230 a	2	18,1	0,500	79 20 3,5	19 52 21,6	—	—
230 b	2	18,2	0,511	79 19 52,0	19 52 22,1	19° 52′ 21,8″	9,230 367 7–10
226 a	3	17,5	0,819	122 20 1,3	30 38 51,0	—	—
226 b	3	17,5	0,827	122 20 2,5	30 38 53,5	30° 38′ 52,2″	9,230 244 3–10
229 a	4	18,1	0,822	170 59 55,0	42 48 50,0	—	—
229 b	4	17,8	0,808	171 0 4,5	42 48 49,9	42° 48′ 50,0″	9,230 205 6–10
227 a	5	18,1	0,935	232 19 56,5	58 9 22,4	—	—
227 b	5	19,2	0,934	232 19 57,5	58 9 22,4	58° 9′ 22,4″	9,230 188 1–10

Tabelle 5. K $K\beta_1$ (λ = 3447 X-E.).

Platte	n	t	a	$4\varphi_0$	φ	φ Mittel	$\log \frac{\sin\varphi}{n}$
238 a	1	19,2°	1,042	39° 40′ 19,7″	9° 59′ 58,4″	—	—
238 b	1	18,8	1,056	39 40 3,8	9 59 58,5	9° 59′ 58,5″	9,239 651 9–10
236 a	3	17,8	0,635	125 10 3,5	31 20 29,7	—	—
236 b	3	18,1	0,632	125 10 7,0	31 20 29,7	31° 20′ 29,7″	9,238 998 1–10
237 a	5	18,8	1,106	239 59 50,2	60 5 9,0	—	—
237 b	5	18,6	1,109	239 59 56,5	60 5 11,6	60° 5′ 10,3″	9,238 937 2–10

Tabelle 6. Mo $L\beta_1$ ($\lambda = 5166$ X-E.).

Platte	n	t	a	$4\varphi_0$	φ	φ Mittel	$\log \frac{\sin\varphi}{n}$
232 a	1	18,5°	1,080	60° 0′ 7,0″	15° 5′ 5,8″	—	—
232 b	1	18,8	1,082	60 0 12,2	15 5 7,7	15° 5′ 6,7″	9,4153990–10
233 a	2	19,2	0,955	124 59 54,1	31 19 27,4	—	—
233 b	2	18,4	0,953	124 59 52,3	31 19 26,4	31° 19′ 26,9″	9,4149003–10
234 a	3	19,0	0,783	204 40 0,0	51 13 40,5	—	—
234 b	3	19,0	0,782	204 40 10,2	51 13 42,7	51° 13′ 41,6″	9,4147764–10

Tabelle 7. Si $K\alpha$ ($\lambda = 7109$ X-E.).

Platte	n	t	a	$4\varphi_0$	φ	φ Mittel	$\log \frac{\sin\varphi}{n}$
258 a	1	21,2°	0,341	83° 50′ 8,1″	20° 59′ 8,1″	—	—
258 b	1	20,7	0,349	83 50 6,0	20 59 9,8	—	—
262 a	1	21,0	0,351	83 50 3,1	20 59 9,6	—	—
262 b	1	21,4	0,344	83 50 6,4	20 59 8,5	20° 59′ 9,0″	9,5540493–10
260 a	2	21,1	0,751	182 30 2,8	45 41 2,2	—	—
260 b	2	21,2	0,739	182 30 9,8	45 41 0,5	—	—
261 a	2	21,0	0,738	182 30 4,2	45 40 58,9	—	—
261 b	2	21,0	0,754	182 30 0,8	45 41 2,5	45° 41′ 1,2″	9,5535758–10

Tabelle 8.

Platte	n	t	a	$4\varphi_0$	φ	φ Mittel	$\log \frac{\sin\varphi}{n}$
256 a	1	23,6°	0,938	98° 49′ 57,1″	24° 46′ 52,8″	—	—
256 b	1	23,6	0,933	98 50 7,7	24 46 54,5	24° 46′ 53,7″	9,6223801–10
263 a	2	20,5	0,737	227 14 58,2	56 52 12,0	—	—
263 b	2	21,1	0,722	227 15 4,2	56 52 9,3	56° 52′ 10,6″	9,6219179–10

Lund von W. Stenström[1]) dargelegt. Seine Messungen wurden mit Gips und Zuckerkristallen ausgeführt. Später hat Hjalmar[2]) Gipskristalle eingehend untersucht. Duane und Patterson[3]) haben mit einem Ionisationsspektrometer die Abweichung an Kalkspat und bei der L-Strahlung von Wolfram studiert. Bei der letzterwähnten Untersuchung ist aber das Material sehr klein, und die zufälligen Fehler scheinen größer als die Abweichung selbst zu sein. Ferner haben Bergen Davis und H. M. Terrill[4]) auch mit einem Ionisationsspektrometer die Glanzwinkel der Molybdän-K-Strahlung gegen den Glimmerkristall bestimmt. Es scheint aber, als ob ihre Messungen mit einem größeren systematischen

[1]) W. Stenström, Diss. Lund 1919.
[2]) E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **15**, 65, 1923.
[3]) Duane und Patterson, Phys. Rev. **16**, 526, 1920.
[4]) B. Davis and H. M. Terrill, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 59, 1922.

Fehler behaftet sind, so daß die Abweichung etwa siebenmal so groß gefunden wurde, wie aus der vorliegenden Arbeit zu erwarten ist.

Nach theoretischen Untersuchungen von Darwin[1]) und Ewald[2]) kann die Abweichung vom Braggschen Gesetz wie ein Brechungsphänomen in der Kristallfläche aufgefaßt werden. Nach dem Braggschen Gesetz soll $\frac{\sin \varphi}{n}$ konstant sein, aber wegen der Brechung wird

$$\log \frac{\sin \varphi}{n} = C + \frac{A}{n^2}, \tag{1}$$

wo C und A Konstanten sind.

Setzt man den Brechungsexponenten

$$\mu = 1 - \delta,$$

so sollte, wenn auch für die Röntgenstrahlen die auf die elektromagnetische Strahlungstheorie gegründete Dispersionsformel ihre Gültigkeit behält,

$$\delta = \frac{2\pi e^2}{m} \sum \frac{N_i}{\nu^2 - \nu_i^2} \tag{2}$$

sein.

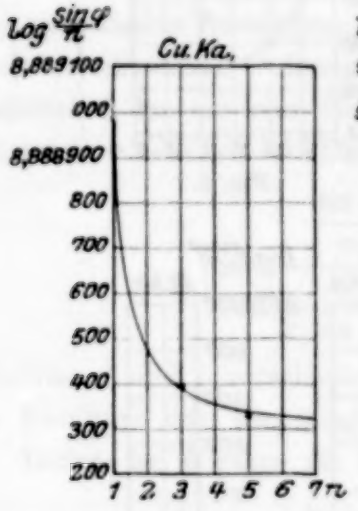


Fig. 1.

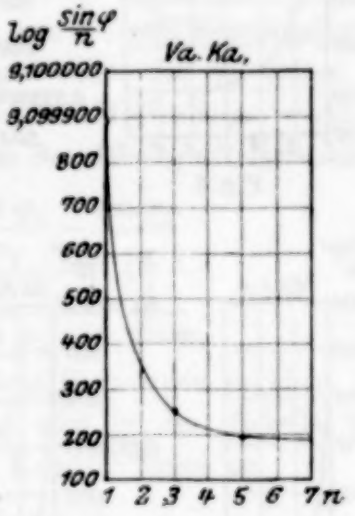


Fig. 2.

N_i ist die Zahl pro Volumeneinheit derjenigen Elektronen, die eine bestimmte Eigenfrequenz ν_i haben, ν ist die Frequenz der Röntgenstrahlen. e und m sind Ladung und Masse der Elektronen. Wenn ν genügend von ν_i abweicht und N_i ziemlich klein ist im Verhältnis zur Gesamtzahl der Elektronen pro Volumeneinheit, so wird $\delta \cdot \nu^2$ konstant oder

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \text{konstant}. \tag{3}$$

---

[1]) Darwin, Phil. Mag. (6) **27**, 315, 1914.
[2]) Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519, 1918.

Um nun zu kontrollieren, ob die Abweichungen der Theorie folgen, ist in den Fig. 1 bis 7 $\log \frac{\sin \varphi}{n}$ als Funktion der Ordnungszahl n dargestellt, die eingezeichneten Kurven sind sämtlich von der Form

$$\log \frac{\sin \varphi}{n} = C + \frac{A}{n^3},$$

und die Konstanten C und A sind so gewählt, daß der Anschluß der Kurven an die Punkte so gut wie möglich wird. Die numerischen Werte

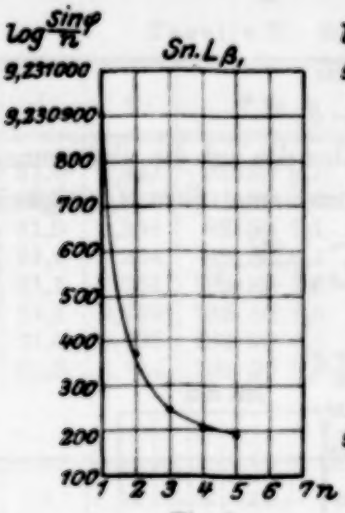


Fig. 3.

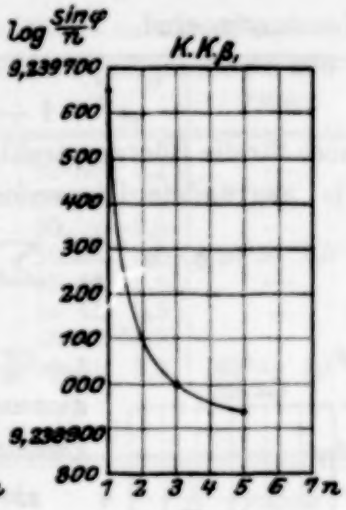


Fig. 4.

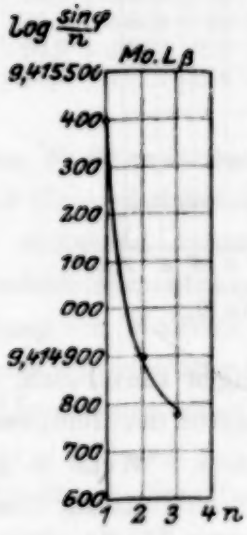


Fig. 5.

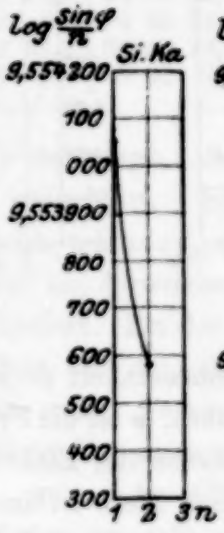


Fig. 6.

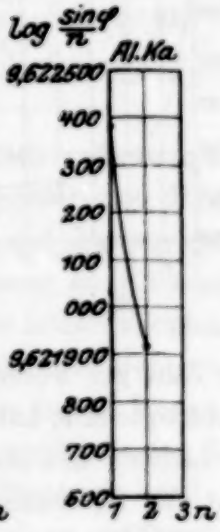


Fig. 7.

der Konstanten C und A gehen aus der Tabelle 9 hervor, wo die Gleichungen der Kurven wiedergegeben sind. Nach der Theorie sollen die Kurven nicht nur gleichartig, sondern auch kongruent sein. Bei Cu $K\alpha_1$

und Va $K\alpha_1$ sind die Kurven bis $n = 7$ ausgezogen, trotzdem die Messungen nur bis $n = 5$ ausgeführt sind. Daß man dazu das Recht hat, geht aus der obenerwähnten Untersuchung des Verfassers hervor, wo die Messungen noch bis zur elften Ordnung verfolgt wurden.

Tabelle 9.

Linie	$\log \frac{\sin\varphi}{n}$
Cu $K\alpha_1$	$8{,}888\,308\,5 + 0{,}000\,679\,8 \cdot n^{-2}$
Va $K\alpha_1$	$9{,}099\,166\,3 + 0{,}000\,724\,4 \cdot n^{-2}$
Sn $L\beta_1$	$9{,}230\,163\,6 + 0{,}000\,739\,8 \cdot n^{-2}$
K $K\beta_1$	$9{,}238\,910\,4 + 0{,}000\,741\,5 \cdot n^{-2}$
Mo $L\beta_1$	$9{,}414\,714\,1 + 0{,}000\,684\,9 \cdot n^{-2}$
Si $K\alpha$	$9{,}553\,417\,6 + 0{,}000\,631\,7 \cdot n^{-2}$
Al $K\alpha$	$9{,}621\,770\,7 + 0{,}000\,619\,4 \cdot n^{-2}$

Die sehr kleinen Abweichungen von der theoretischen Form sind kleinen zufälligen Meßfehlern zuzuschreiben. Nach dieser Darstellung ist es leicht, die Abweichung am Winkelmaß abzulesen.

Eine quantitative Berechnung von δ durch Kombination von Winkelwerten aus verschiedenen Ordnungen zeigt, daß bei diesen verschiedenen Kombinationen δ für ein und dieselbe Wellenlänge wirklich innerhalb der Fehlergrenzen konstant ist. Die Berechnung erfolgt nach der Formel[1])

$$\delta = \frac{\frac{\sin\varphi_1}{n_1} - \frac{\sin\varphi_2}{n_2}}{\frac{1}{n_1 \sin\varphi_1} - \frac{1}{n_2 \sin\varphi_2}}, \qquad (4)$$

wo die Indizes 1 und 2 verschiedene Ordnungen angeben.

Die Resultate der Rechnung sind in der Tabelle 10 zusammengestellt. Indizes bei δ geben die Kombinationen an.

Tabelle 10.

Linie	Cu $K\alpha_1$	Va $K\alpha_1$	Sn $L\beta_1$	K $K\beta_1$	Mo $L\beta_1$	Si $K\alpha$	Al $K\alpha$
λ Å.-E.	1,537	2,498	3,378	3,447	5,166	7,109	8,319
$\delta_{12} \cdot 10^6$			47,7		103,8	186,2	249
$\delta_{13} \cdot 10^6$	9,24	26,2	49,5	51,0	109,2		
$\delta_{14} \cdot 10^6$			49,7				
$\delta_{15} \cdot 10^6$	9,45	26,5	49,7	51,7			
δ_{Mittel}	9,35	26,4	49,2	51,4	106,5	186,2	249
$\frac{\delta}{\lambda^2} \cdot 10^6$	3,96	4,22	4,31	4,32	3,99	3,68	3,60

[1]) Siehe M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays, Oxford 1925.

In Fig. 8 ist δ/λ^2 als Funktion der Wellenlänge graphisch dargestellt. Aus der Tabelle 10 geht hervor, daß für eine bestimmte Wellenlänge δ konstant ist, d. h. das gewöhnliche optische Brechungsgesetz hat auch für dieses Phänomen seine Gültigkeit. Ferner ist für die Dispersion das sehr bedeutungsvolle Resultat zu erkennen, daß das Verhältnis δ/λ^2 beinahe konstant ist, trotzdem ein so großes Wellenlängengebiet durchgemessen ist, daß δ von $9{,}35 \cdot 10^{-6}$ bis $249 \cdot 10^{-6}$ variiert hat. Der hier gefundene Mittelwert von δ/λ^2 ist $4{,}02 \cdot 10^{-6}$. Leider ist weder die Dichte noch die chemische Zusammensetzung des angewandten

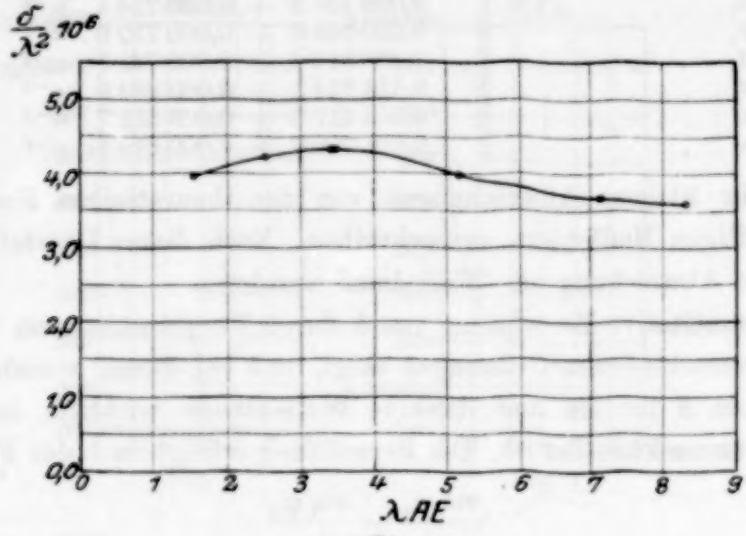


Fig. 8.

Kristalls bekannt. Wenn man aber die Dichte gleich 3,0 setzt (gleich dem Mittelwert zwischen den Grenzwerten 2,8 und 3,2, die im Landolt-Börnstein angegeben sind). und wenn man weiter die Atomzahl gleich dem halben Atomgewicht annimmt, so bekommt man nach der Dispersionsformel (2) $\frac{\delta}{\lambda^2} = 4{,}05 \cdot 10^{-6}$. Aus diesen Versuchsergebnissen geht deutlich hervor, daß betreffs der normalen Dispersion die optische Dispersionsformel in diesem Falle auch für Röntgenstrahlen bei Kristallreflexion ihre Gültigkeit behält.

Bei der Wellenlänge 3,4 Å.-E. hat die Dispersionskurve (Fig. 8) ein Maximum. Es mag hervorgehoben werden, daß der Kristall nach der Einjustierung am Anfang der Arbeit gar nicht mehr verschoben wurde. Eine mögliche kleine Fehljustierung des Kristalls würde eine kleine Parallelverschiebung in der Höhenlage zur Folge haben, aber keine merkbare Deformation der Kurve verursachen. Das Maximum ist auch nicht durch Temperaturänderungen zu erklären, weil die Temperatur während

der Zeit der Messung an jeder Wellenlänge ziemlich konstant war. Weiter verbürgt die Mannigfaltigkeit der Platten, daß die Abweichung der Kurve von einem linearen Verlauf nicht zufälligen Meßfehlern zugeschrieben werden kann. Die Ursache des Maximums dürfte in dem Umstand zu suchen sein, daß gerade bei dieser Wellenlänge die K-Absorptionsgrenze des Kaliums liegt. Ihre Lage fällt zwischen die nahe liegenden Punkte Sn $L\beta_1$ und K $K\beta_1$. Die Kurve deutet also auf eine Art von anomaler Dispersion hin. Damit soll nicht gesagt werden, daß die Anomalie von derselben Form sein muß wie bei der optischen Dispersion. Um die wirkliche Gestalt der Kurve in der Nähe der Absorptionsgrenze festzulegen, ist die Zahl der gemessenen Wellenlängen in diesem Gebiet zu klein. Auch mag bemerkt werden, daß für die genaue Formgebung der Dispersionskurve Glimmer seiner komplizierten Zusammensetzung wegen nicht sehr gut geeignet ist, da die Zahl der Elektronen, die die kritische Frequenz haben, kleiner als 1 Proz. der Gesamtzahl der Elektronen ist.

Über die Einwirkung der Brechung auf die Berechnung der Wellenlängen aus den gemessenen Winkelwerten in verschiedenen Ordnungen. Wenn das Braggsche Gesetz wegen der Brechung korrigiert wird, so bekommt man folgende Formel für den Zusammenhang zwischen dem direkt meßbaren Winkel φ_n und der Wellenlänge λ (im Vakuum)

$$n\lambda = 2d\left[1 - \frac{4d^2}{n^2}\cdot\frac{\delta}{\lambda^2}\right]\sin\varphi_n. \qquad (5a)$$

Da δ/λ^2 beinahe konstant ist und in oben angedeuteter Weise gemäß der Kenntnis der Dichte berechnet wird, bekommt man

$$n\lambda = 2d\left[1 - 5{,}40\,\varrho\,.\,\frac{d^2}{n^2}\cdot 10^{-6}\right]\sin\varphi_n. \qquad (5b)$$

Hier ist ϱ die Dichte des Kristalls. Bei Herleitung dieser Formel sind gewisse Näherungen angenommen worden. Um die Genauigkeit der Formel zu prüfen, sind die Wellenlängen von Cu $K\alpha_1$ aus Winkelwerten verschiedener Ordnungen in der Tabelle 11 berechnet. Die zugrunde gelegten Winkelwerte sind nicht gemessen, sondern aus der Gleichung

$$\log\frac{\sin\varphi_n}{n} = 8{,}888\,308\,5 + 0{,}000\,679\,8\,.\,n^{-2}$$

erhalten. Die Berechnung der λ-Werte erfolgte nach der Gleichung

$$n\lambda = 19{,}881\,04\left[1 - \frac{0{,}001\,565}{n^2}\right]\sin\varphi_n.$$

Tabelle 11.

n	λ X-E.	λ_{Br} X-E.
1	1537,260	1537,260
2	1537,261	1535,457
3	1537,261	1535,123
4	1537,261	1535,006
5	1537,261	1534,952
6	1537,261	1534,922
7	1537,262	1534,905
8	1537,262	1534,893
9	1537,262	1534,885
10	1537,262	1534,880

In der Tabelle 11 sind auch die Wellenlängen angegeben, die sich mit Hilfe des einfachen Braggschen Gesetzes berechnen lassen. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß das einfache Braggsche Gesetz ganz unbefriedigend ist, wenn man zu Wellenlängenmessungen verschiedene Ordnungen benutzt, daß aber die Formel (5) sogar völlig eindeutig den Wellenlängenwert ergibt.

Der Brechung wegen könnte man erwarten, daß die Berechnung der früheren Wellenlängenmessungen ein wenig fehlerhaft ausfallen müßte. Nach Angabe von M. Siegbahn[1]) sind aber fast sämtliche genauen Messungen in der ersten Ordnung ausgeführt worden, und, da δ/λ^2 konstant ist, können die Formeln (5), wenn nur die erste Ordnung benutzt wird, geschrieben werden

$$n\lambda = 2d' \sin \varphi_n.$$

Da die Differenz zwischen d und d' viel kleiner ist als der mögliche absolute Fehler des Gitterkonstantenwertes von Kalkspat, so ergibt sich, daß die Wellenlängenmessungen innerhalb der gegenwärtig möglichen relativen Genauigkeit richtig sind.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und die Apparate zu meiner Verfügung gestellt hat, möchte ich hier für seine große Gefälligkeit und das hilfreiche Interesse, mit dem er meine Arbeit stets verfolgt hat, meinen herzlichsten Dank sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, November 1925.

[1]) M. Siegbahn, The Spectroskopy of X-Rays, Oxford 1925.

Lichtelektrische und optische Messungen an blauen und gelben Steinsalzkristallen.

Von **Z. Gyulai**, zurzeit in Göttingen.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1925.)

Die Arbeit enthält folgende experimentelle Feststellungen: 1. In natürlichen blauen und violetten, lichtelektrisch leitenden NaCl-Kristallen zeigt die lichtelektrische Empfindlichkeit, auch wenn sie auf gleiche absorbierte Lichtenergie bezogen wird, eine ausgesprochene Selektivität (Fig. 2 und 4). 2. Die Bestrahlung mit lichtelektrisch wirksamem Licht hat keinen Einfluß auf das optische Absorptionsspektrum; es fehlt also die sonst sowohl elektrisch wie optisch nachweisbare „Erregung". 3. Mit Na-Dampf additiv blau verfärbtes NaCl hat ein Absorptionsspektrum gleicher Art, wie natürliches blaues NaCl. 4. Mit Na-Dampf additiv gelb verfärbtes NaCl verhält sich in entscheidenden Punkten wie das mit Röntgenlicht gelb verfärbte: Das Absorptionsmaximum liegt auch hier bei Zimmertemperatur bei 0,47 mμ und die „Erregung" verändert das Absorptionsspektrum in der typischen Weise (Fig. 5). Diese experimentellen Feststellungen werden an verschiedenen Stellen in den Rahmen eingeordnet, mit dem Gudden und Pohl sowohl den selektiven Oberflächenphotoeffekt wie die selektiven Absorptionsvorgänge in lichtelektrisch leitenden Kristallen zu umfassen suchen.

§ 1. Gudden und Pohl[1]) haben kürzlich ein neues Verfahren zum Nachweis des selektiven Photoeffektes der Alkalimetalle angegeben. Sie schlagen eine dicke Alkalimetallschicht auf die nicht besonders getrocknete Oberfläche einer Quarzplatte oder eines anderen durchsichtigen Isolators nieder. Auf die andere Seite der Isolatorplatte bringen sie eine durchsichtige Elektrode und stellen zwischen dieser und der Alkalimetallschicht ein hohes elektrisches Feld her. Dann beobachten sie beim Einsatz einer Belichtung Elektrizitätsbewegungen, die den in lichtelektrisch leitenden Kristallen auftretenden ähnlich sind.

Aus den Einzelheiten ihrer Versuche folgern Gudden und Pohl, daß fein verteiltes Alkalimetall in einer Zwischenschicht[2]) zwischen Isolator und Metallfläche suspendiert ist, und daß die lichtelektrisch abgespaltenen Elektronen kleine Wege in dieser Zwischenschicht zurücklegen können. Trifft diese Auffassung zu, so steht zu erwarten, daß der

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 245, 1925.

[2]) Gudden und Pohl denken dabei an den bekannten Vorgang, den man z. B. beim Schneiden von K unter Benzin beobachtet. In kurzer Zeit läuft die Grenzfläche an, sie bekommt eine violette Farbe, wie sie für kolloidale ultramikroskopisch auflösbare Metallsuspensionen charakteristisch ist. Entsprechende Suspensionen entstehen in Vakuumzellen, wenn man die Metalloberfläche vorübergehend mit feuchtem O_2 in Berührung bringt.

selektive Oberflächenphotoeffekt in entsprechender Weise an den ultramikroskopischen Teilchen auftritt, die in den bekannten blauen und violetten NaCl-Kristallen eingesprengt sind. Auf Grund dieser Überlegungen habe ich die nachstehenden Versuche angestellt. Ihr Ergebnis ist natürlich von der besonderen Fragestellung unabhängig.

§ 2. Röntgen[1]) hat 1921 angegeben, daß natürlich blau gefärbtes Steinsalz sich im wesentlichen ebenso verhält, wie durch Röntgenlicht gelb verfärbtes, d. h. im Licht leicht nachweisbare „lichtelektrische Ströme" gibt. Röntgen hat die Verteilung der Lichtwirkung im Spektrum einer Nernstlampe ermittelt. Er findet sie ähnlich wie in dem durch Röntgenlicht verfärbten NaCl, nur merklich verbreitert und nach längeren Wellen verschoben.

Ich habe diese Messungen wiederholt, jedoch gleichzeitig die spektrale Energieverteilung gemessen und mit ihr die lichtelektrischen Messungen auf gleiche auffallende Lichtenergie umgerechnet. Die so gewonnene Verteilungskurve der lichtelektrischen Ströme zeigt nicht die regelmäßige Glockenform, wie sie für das von Röntgenlicht gelb verfärbte NaCl gilt. Auch ergeben sich merkliche Verschiedenheiten zwischen blauen und violetten Kristallen, während die verschiedenen blauen und violetten Stücke unter sich Übereinstimmung zeigen.

Dann habe ich die Lichtabsorption in den Kristallen gemessen und die lichtelektrischen Ströme auf gleiche absorbierte Lichtenergie umgerechnet. Dabei behält die spektrale Verteilung ihre Selektivität, in einem höchst auffälligen Gegensatz zu meinen früheren Messungen an gelb verfärbtem NaCl, die die Gerade einer quantenhaften Lichtabsorption ergeben[2]). Der Hergang dieser Messungen folgt jetzt in § 3.

§ 3. Die Versuche. Die Herkunft der NaCl-Kristalle war nicht bekannt. Sie enthielten in faustgroßen Blöcken nebeneinander und meistens scharf abgegrenzt klare, violette und blaue bzw. in dicker Schicht tief schwarzblaue Gebiete. Sie unterschieden sich also durch das Überwiegen bestimmter Größen der färbenden kolloidalen Teilchen. Es wurden Stücke herausgespalten, in denen klare, violette und blaue Stücke aneinander grenzten. Es waren Platten von $22 \times 17 \times 2{,}2$ mm Kantenlänge. Sie wurden auf einer rotierenden Seidenfläche mit Chromoxyd und Alkohol einwandfrei hochglanz poliert (Gummihandschuhe).

---

[1]) W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. (4) **61**, 1, 1921.
[2]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **32**, 103, 1925.

Die Lichtabsorption wurde in den farbigen Stücken mit einer lichtelektrischen Photometerzelle gemessen, und zwar zur Ausschaltung der Reflexionsverluste stets in Differenzmessung gegen die glasklaren Teile der Platte. Die Färbung war homogen genug, um dem Meßlichtbündel einen Querschnitt von 2 bis $3^1/_2$ mm² geben zu können. Das Meßlicht wurde von einem Monochromator mit doppelter spektraler Zerlegung geliefert.

Die Fig. 1 und 3 enthalten gestrichelt die auf diese Weise gemessenen Werte des Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ für die blauen und für die violetten Stücke.

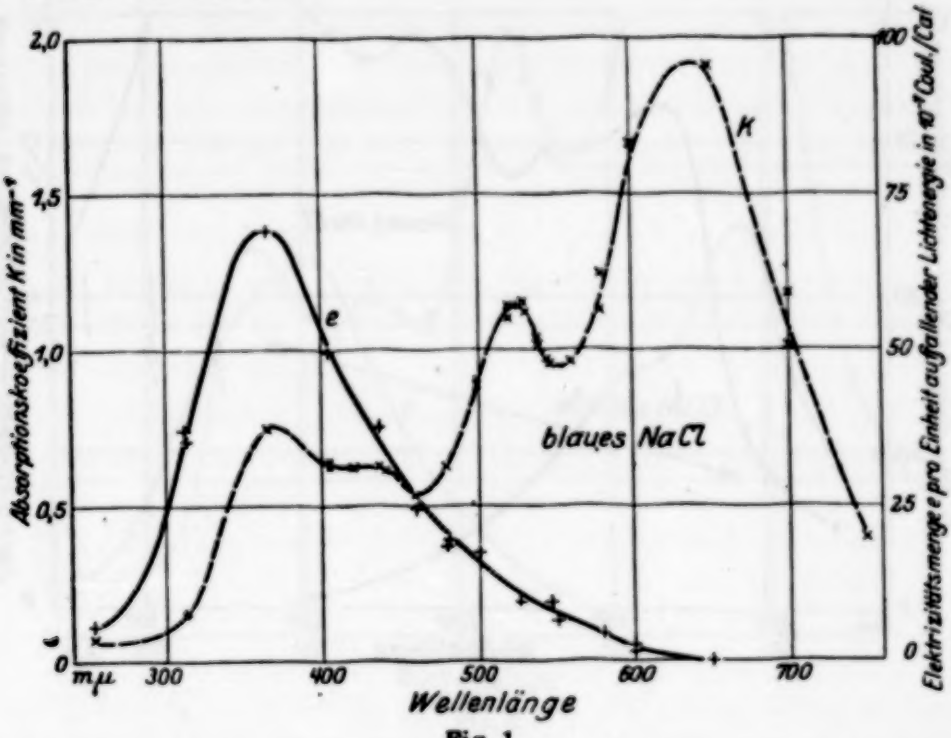


Fig. 1.

Nach Schluß der Absorptionsmessungen wurden die Kristallplatten in kistenförmige Stücke im Mittel von $2 \times 7 \times 1{,}5$ mm Kantenlänge zerschnitten und an einer Reihe blauer und violetter Stücke die lichtelektrischen Ströme längs des Spektrums gemessen. Die Elektroden bestanden aus einer Graphitschicht, die Spannung betrug 400 Volt. Lichtquelle und Monochromator waren die früher benutzten. Die Strommessung erfolgte mittels Aufladung eines Einfadenelektrometers in je 2,88 Sek.

Genau wie beim durch Röntgenlicht gelb verfärbten NaCl nehmen die Ströme auch hier bei aufeinander folgenden Beobachtungen ab. Es genügt aber, am Schluß jeder Einzelmessung die Elektroden kurz zu schließen

und etwa 1 Minute mit dem blauen Licht einer Bogenlampe zu bestrahlen, um unter sich völlig reproduzierbare Zahlen zu erhalten, die allerdings erheblich tiefer liegen als der Anfangswert. Um auch diesen zu reproduzieren, bleibt nur der schon von Röntgen benutzte Weg, außerdem zwischen den Einzelmessungen noch mehrstündige Dunkelpausen einzuschalten. Der sonst bei allen Untersuchungen über lichtelektrische Leitung bewährte Kunstgriff von Gudden und Pohl[1]), die Anfangsverhältnisse nach jeder Messung durch Bestrahlung mit langwelligem Licht wiederherzustellen, versagt hier bei dem kolloidal verfärbten NaCl.

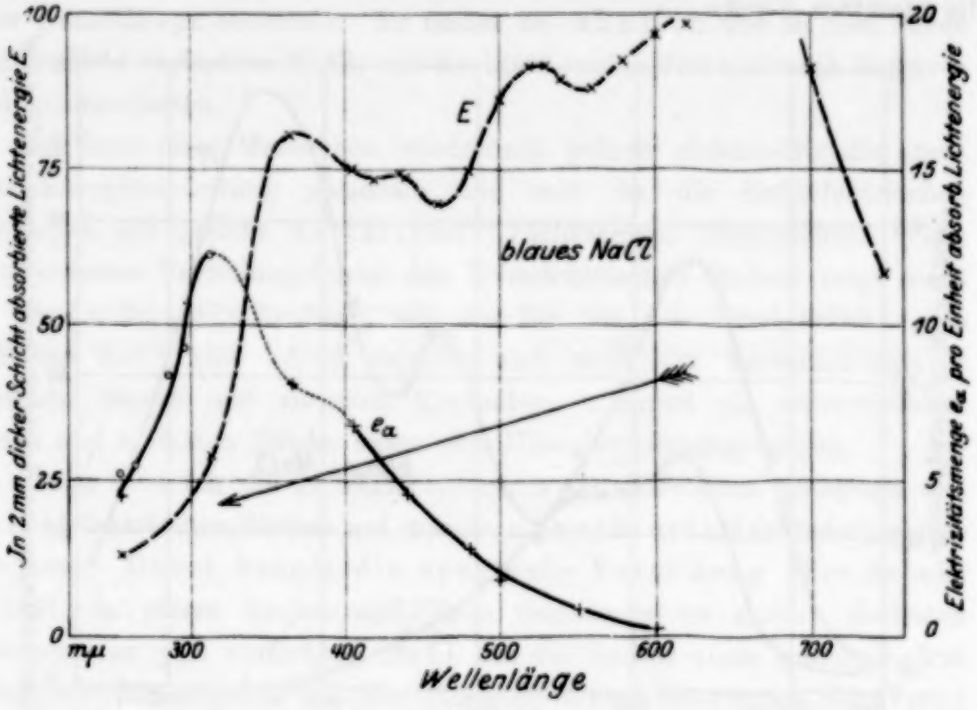


Fig. 2.

Das alles wird hier lediglich als experimenteller Befund beschrieben. § 4 wird auf einen Zusammenhang mit anderen bekannten Tatsachen hinweisen.

Die lichtelektrischen Ströme sind der auffallenden Lichtenergie proportional, in Übereinstimmung mit älteren Messungen Bingels[2]). Es war daher zulässig, den Quotienten aus Strom und Lichtintensitat zu bilden, um so die spektrale Empfindlichkeitsverteilung aufzunehmen. Das Ergebnis derartiger Meßreihen ist für blaue und violette Stücke getrennt mit ausgezogenen Kurven in den Fig. 1 und 3 eingetragen. — Soweit die Messungen.

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 123, 1920; **30**, 14, 1924.
[2]) J. Bingel, ZS. f. Phys. **21**, 229, 1924.

Nunmehr wurden aus den Messungen der Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ die Lichtmengen berechnet, die in den lichtelektrisch ausgemessenen Kristalldicken absorbiert[1]) worden waren. Diese Werte sind gestrichelt in den Fig. 2 und 4 eingezeichnet, also wieder getrennt für violette und für blaue Stücke. Dann sind die in Fig. 1 und 3 ausgezogen dargestellten Empfindlichkeitskurven für gleiche auffallende Lichtenergie durch Division mit der absorbierten Lichtenergie auf gleiche absorbierte Energie umgerechnet worden. So gelangte man zu den ausgezogenen Kurven e_a in Fig. 2 und 4.

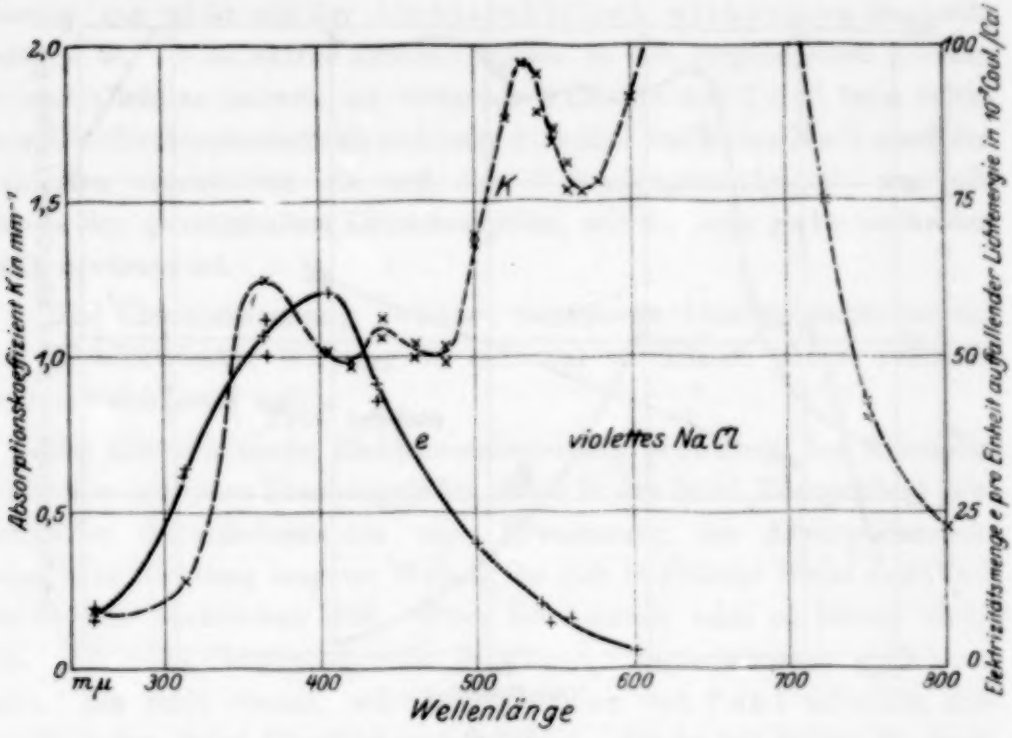


Fig. 3.

Es bleibt also auch auf absorbierte Energie bezogen eine ausgesprochene Selektivität erhalten, während ich im Falle des gelb verfärbten NaCl die in Fig. 2 und 4 als Pfeil eingezeichnete Gerade gefunden habe.

Im Gebiete kurzer Wellen sind in beiden Figuren mit ○ noch einige Messungen an einem anderen Kristalle eingetragen, die den Grad der individuellen Abweichungen erkennen lassen.

§ 4. Das eben genannte Ergebnis ist von erheblicher Wichtigkeit: Die Bewegung der lichtelektrisch abgespaltenen Elektronen scheint bei

[1]) Zerstreuungsverluste waren zu vernachlässigen.

dem kolloidal verfärbten blauen NaCl die gleiche zu sein, wie bei dem durch Röntgenlicht gelb verfärbten NaCl sowie bei den lichtelektrisch leitenden Kristallen mit hohem Brechungsindex. Dagegen erfolgt die Lichtabsorption im blauen und violetten NaCl, dessen Färbung im Ultramikroskop auflösbar ist, offenbar in anderer Weise als in dem optisch leeren gelben Steinsalz [1]).

Vom Standpunkt quantenhafter Lichtabsorption aus läßt der am kolloidal verfärbten NaCl gemachte Befund nur eine Deutung zu: Es werden lediglich Bruchteile der absorbierten Lichtenergie, und war

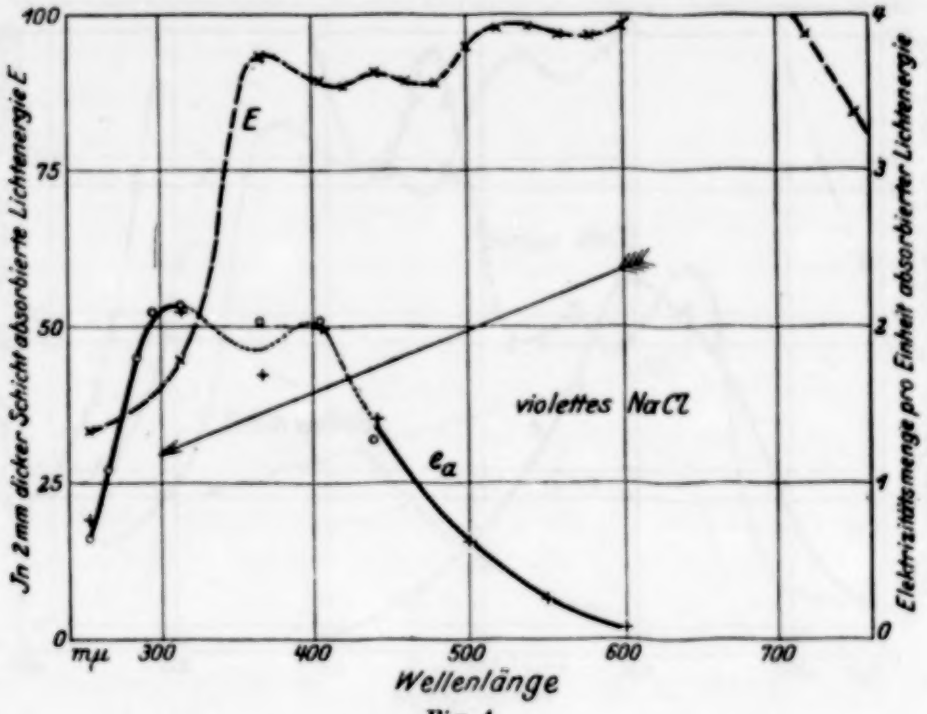


Fig. 4.

in den verschiedenen Spektralgebieten von verschiedener Größe, in Elektronenenergie umgesetzt, während der Rest anderweitig, vor allem in Wärme, verwandelt wird. — Es besteht hier eine sehr auffällige formale Übereinstimmung mit den Beobachtungen am selektiven Oberflächenphotoeffekt: seine spektrale Verteilung behält ebenfalls das ausgesprochene Maximum, wenn bei allen Wellenlängen alles auffallende Licht zur Absorption gebracht wird [Photozelle als schwarzer Körper [2])].

Von verschiedenen Möglichkeiten der Deutung scheint die von Gudden und Pohl vertretene Auffassung die nächstliegende: Gudden

[1]) Man sieht in ihm bei den üblichen Beleuchtungsintensitäten nicht einmal einen Tyndallkegel.

[2]) R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 173, 1913.

und Pohl[1]) nehmen an, daß der zusammenhängenden Metallschicht, die das Licht nach den Gesetzen der Metalloptik absorbiert, feinste Metallpartikel, wahrscheinlich Atome, vorgelagert sind, die das Licht selektiv wie Gasatome absorbieren[2]). Letztere sollen die Elektronen des selektiven Photoeffektes an der Metalloberfläche liefern[3]). Genau so wie dieser selektive Oberflächenphotoeffekt auch erhalten bleibt, wenn die zusammenhängende Metallschicht in kolloidale Partikelchen aufgelöst[4]) wird, kann Gleiches für die Kolloidpartikelchen im natürlichen, bunten Steinsalz gelten: In beiden Fällen ist die gesamte, als absorbiert gemessene Energie gar nicht mit der lichtelektrisch wirksamen identisch. Gelänge es, die selektive Lichtabsorption in den vorgelagerten Atomen für sich allein zu messen, so erwarten Gudden und Pohl beim selektiven Oberflächenphotoeffekt und beim kolloidal verfärbten NaCl statt der spektralen Selektivität die auf den Wellenlängennullpunkt weisende Gerade der quantenhaften Lichtabsorption, wie sie beim gelb verfärbten NaCl erwiesen ist.

Die Übereinstimmung zwischen selektivem Oberflächenphotoeffekt und lichtelektrischer Wirkung in kolloidal verfärbtem blauen Steinsalz erstreckt sich noch weiter:

Die lichtelektrische Elektronenabspaltung bewirkt in den Kristallen mit hohem optischen Brechungsindex sowie in den durch Röntgenlicht usw. verfärbten Alkalihalogeniden eine Erweiterung des Absorptionsspektrums[5]) in Richtung längerer Wellen, die sich in gleicher Weise elektrisch wie optisch nachweisen läßt. Diese Erscheinung fehlt im blauen Steinsalz, wie man übrigens bereits Röntgens Beobachtungen entnehmen kann. Sie fehlt ebenso, wie mir Gudden und Pohl mündlich mitgeteilt haben, beim Oberflächenphotoeffekt. Sie ist bei beiden Beobachtungsverfahren des selektiven Photoeffekts (Vakuumzelle und Grenzschicht mit kolloidalen Teilchen) vergeblich gesucht worden. Somit zeigt sich auch hier eine enge Verwandtschaft der lichtelektrischen Vor-

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 245, 249, 1925.

[2]) Mit einer durch die Unterlage bzw. Umgebung verminderten Frequenz.

[3]) Falls die Metalloberfläche einen optisch vollkommenen Spiegel bildet, nehmen Gudden und Pohl eine Parallelrichtung der vorgelagerten oder adsorbierten Atome an, die den bekannten Einfluß des elektrischen Lichtvektors bedingen soll.

[4]) Zum Beispiel nach dem von Elster und Geitel (Phys. ZS. **11**, 257, 1910) angegebenen Verfahren oder den in § 1 genannten Grenzschichten.

[5]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924. Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **33**, 251, 1925.

gänge im blauen NaCl mit dem Oberflächenphotoeffekt und eine Verschiedenheit gegenüber den bisher näher erforschten lichtelektrischen Leitern. Der Grund dieses Unterschiedes wird demnächst in anderem Zusammenhang behandelt werden.

§ 5. Die bisherigen Ergebnisse sprechen durchaus für die in § 1 vertretene Auffassung, daß die lichtelektrische Wirkung im blauen Steinsalz ein Oberflächenphotoeffekt an den kolloidalen färbenden Teilchen ist, und sich in entscheidenden Punkten von den Vorgängen im gelben Steinsalz unterscheidet. Zur weiteren Stützung dieser Auffassung schienen uns Versuche an additiv verfärbtem Steinsalz wertvoll. Dieses bietet nach Siedentopfs Untersuchungen die Möglichkeit, Na im Überschuß von außen in das Kristallgefüge hineinzubringen[1]). Anfänglich tritt dabei eine gelbe Färbung auf. Durch geeignete Wärmebehandlung läßt sich diese in Blau überführen, wobei sich das Na zu ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen zusammenballt. In diesem zweiten Zustand ist das optische Absorptionsspektrum von der gleichen Art wie im natürlichen blauen Steinsalz gleichen Farbtones. Es ist überflüssig, Messungen mitzuteilen. Überdies war auch bei ihm keine Änderung der Absorption durch „Erregung" festzustellen. Der Befund bestätigt nur die alte Auffassung, daß die ultramikroskopischen Teilchen im natürlich blau gefärbten Steinsalz wirklich aus Na bestehen.

Viel wichtiger scheinen uns die Befunde an den additiv mit Na-Dampf gelb gefärbten Kristallen. Sie verhalten sich, um das Hauptergebnis vorwegzunehmen, in einem entscheidenden Punkte optisch wie das mit Röntgenlicht gelb verfärbte NaCl. — Wir belegen das mit folgenden Versuchen:

Eine Siedentopfsche Präparatenröhre[2]) zur additiven Färbung von NaCl wurde vorschriftsgemäß 60 Minuten lang im elektrischen Ofen auf 680° erhitzt. Nach Beseitigung der oberflächlichen Kruste hatten die Kristalle einen bräunlich gelben Ton, wie er durch Bestrahlung von NaCl mit Röntgenlicht oder β-Strahlen nur bei sehr großen Dosen erreicht werden kann. Die optischen Messungen erfolgten wie in § 3 angegeben. Fig. 5 gibt ausgezogen das optische Absorptionsspektrum eines additiv bräunlichgelb verfärbten Stückes. Man erkennt das charakteristische selektive Absorptionsmaximum bei 0,47 mμ, allerdings auf einem

---

[1]) H. Siedentopf, Phys. ZS. **6**, 855, 1905.

[2]) Für die freundliche Überlassung der Röhre sei Herrn Prof. Siedentopf, Jena, gedankt und desgleichen Herrn Prof. Giesel für ein von ihm additiv blau verfärbtes Stück NaCl.

kontinuierlichen Grunde, der offenbar zu größeren, schon ultramikroskopischen Partikeln gehört, wie sie vor allem in den Randpartien des Kristalles sitzen[1]). Gestrichelt enthält Fig. 5 das Absorptionsspektrum desselben Kristalles nach „Erregung", d. h. Vorbelichtung mit blauem, stark lichtelektrisch wirksamem Licht. Man sieht eine deutliche Abflachung des Maximums bei 0,47 mμ, gleichzeitig eine Absorptionszunahme bei langen Wellen. (Daraus folgt natürlich, daß die ausgezogene, zum „unerregten" Kristall gehörige Absorptionskurve oben nur dadurch gemessen werden konnte, daß zwischen je zwei Einzelmessungen eine intensive „langwellige" Bestrahlung eingeschaltet wurde, die die Erregung wieder rückgängig machte.) Es ist bemerkenswert, wie deutlich der Einfluß der Erregung zum Ausdruck kommt, obwohl die Absorption des untergelagerten kontinuierlichen Grundes durch die Belichtung nicht geändert wird.

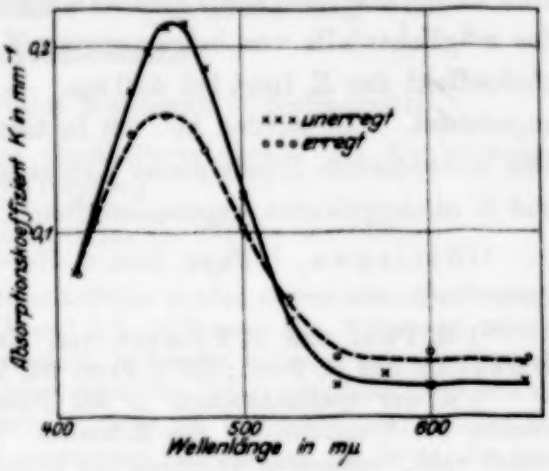


Fig. 5.

Angesichts dieser Befunde kann wohl nicht daran gezweifelt werden, daß die durch Röntgenlicht erzeugte Gelbfärbung mit der wesensgleich ist, die durch Hineindiffusion von Na-Dampf additiv hervorgerufen werden kann. In beiden Fällen haben wir es mit Na in feinster Verteilung zu tun. Es ist schon mehrfach[2]) die Vermutung geäußert worden, daß die Gelbfärbungen von einzelnen Na-Atomen herrühren können. Wir glauben, daß die im hiesigen Institut ermittelten quantitativen Einzelheiten des optischen und lichtelektrischen Verhaltens nunmehr experimentelle Grundlagen für diese Auffassung beigebracht haben.

§ 6. Zum Schluß noch ein Wort über die Lage der Maxima in den Fig. 2 und 4. Beim selektiven Oberflächenphotoeffekt hat man das Maximum für Na bei 340 mμ beobachtet. In dem durch ultramikroskopische Na-Teilchen gefärbten NaCl liegt das auf absorbierte Energie

[1]) Bei tief verfärbten Präparaten hebt sich auf diesem Grunde deutlich ein Maximum im roten Spektralgebiet ab. Es ist ohne Zweifel mit dem Hauptmaximum der gestrichelten Kurven in Fig. 1 und 3 identisch und zeigt, daß bereits ein Zusammenflocken von Na zu ultramikroskopischen Partikeln begonnen hat.

[2]) H. Siedentopf, l. c; K. Przibram, ZS. f. Phys. **20**, 196, 204, 1923.

bezogene Maximum in Fig. 2 bei 315 mμ. Wir glauben, daß es sich auch hier um eine Verschiebung unter dem Einfluß der umgebenden Moleküle handelt, wie sie für andere Fälle bekannt ist[1]). Im NaCl-Kristall der Fig. 4 tritt außer dem Maximum bei 315 mμ noch ein zweites bei 415 mμ auf, das möglichenfalls von beigemengtem KCl herrührt[2]). Der Oberflächenphotoeffekt des K liegt bei 440 mμ. — Diese Fragen werden hier nur angedeutet. Sie werden hier im Institut von anderer Seite bearbeitet. — Den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit sollen lediglich die in den Fig. 2, 4 und 5 niedergelegten experimentellen Tatsachen bilden[3]).

Göttingen, I. Phys. Inst. d. Universität, November 1925.

---

[1]) R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 625, 1913; B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 249, 1925.

[2]) K war spektroskopisch in der Flamme nachweisbar, ist aber nicht die Ursache der Violettfärbung des Kristalles. Diese ist vielmehr durch das Überwiegen einer bestimmten Teilchengröße bedingt.

[3]) Die Untersuchung wurde mit Mitteln des Elektrophysik-Ausschusses der Notgemeinschaft durchgeführt.

Über den Mechanismus der Aufladung von Nebelteilchen.

Von **Paul Arendt** und **Hartmut Kallmann** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1925.)

Die Vorgänge bei der Aufladung von Nebelteilchen werden untersucht. Das benutzte Radienintervall lag zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm. Die Aufladung solcher Teilchen in ionisierter Luft wurde berechnet, indem der aufladende Ionenstrom als Diffusionsvorgang angesehen wurde; dabei wurde die Dichteverteilung der Ionen als quasi stationär betrachtet. Die Versuche ergaben ein anfänglich sehr rasches Ansteigen der Ladung, dem eine immer langsamere Ladungszunahme folgte, die bald so gering wurde, daß auch bei mehrstündiger Beobachtung eine Ladungsänderung nicht zu bemerken war. Die Abhängigkeit der so definierten Grenzladung vom Radius der Teilchen erwies sich in Übereinstimmung mit der Berechnung als nahezu linear. Eine wenn auch nur geringe Abhängigkeit der Grenzladung von der Ionendichte war in Übereinstimmung mit der Berechnung zu bemerken. (Es entspricht einer verhundertfachten Ionendichte ungefähr eine Verdoppelung der Grenzladung.) Der Reflexionsfaktor ist von der Größenordnung Null. Bei genügend großer Grenzladung (bei sehr großer Ionendichte) treten plötzliche selbständige Entladungen auf.

In der letzten Zeit haben eine Reihe von Autoren sich mit dem Problem der Aufladung von Tröpfchen beschäftigt, die in ionisierter Luft suspensiert waren. Dabei wurden im allgemeinen nicht nur Aufladungen von sehr wenigen Elementarladungen untersucht, sondern vor allem wurden Betrachtungen über den Aufladememechanismus angestellt, wenn die Tröpfchen eine Ladung von sehr vielen Elementarladungen aufnahmen. Hier sind vor allem Arbeiten von F. v. Hauer, W. Deutsch und H. Rohmann[1]) zu nennen. Einen genauen Einblick in den Mechanismus der Aufladung geben diese Arbeiten jedoch nicht. Sie untersuchen im wesentlichen die Vorgänge, die dem Verfahren der elektrischen Gasreinigung zu Grunde liegen. Bei diesem spielt nämlich die Größe der Aufladung der Staubteilchen eine große Rolle. Im folgenden versuchen wir, den Aufladememechanismus klarzulegen und die von den Teilchen nach einer bestimmten Zeit angenommene Ladung in ihrer Abhängigkeit vom Teilchenradius und Ionendichte im Luftraum zu berechnen.

[1]) F. v. Hauer, Ann. d. Phys. **61**, 303, 1920; W. Deutsch, ebenda **38**, 335, 1922; H. Rohmann, ZS. f. Phys. **17**, 253, 1923.

Die Messung der entsprechenden Größen erlaubt, die Theorie auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Die im folgenden gegebene Theorie ist im wesentlichen eine Erweiterung der Smoluchowskischen Theorie der Koagulation [1]). Dabei zeigt sich, daß man aus dem Vergleich der vorhandenen mit den experimentell gefundenen Werten auch noch einen Schluß auf die Absorption der Ionen an der Tröpfchenoberfläche ziehen kann.

Berechnung der Aufladung. Um den Mechanismus der Tröpfchenaufladung näher zu studieren, vergegenwärtigen wir uns zunächst kurz die angewandte Messungsmethode [2]). Das Tröpfchen schwebt in Luft von 1 Atm. Druck, in der eine bestimmte Dichte negativer oder positiver Ionen herrscht. Die Ladung des Teilchens wird dann bekanntlich experimentell dadurch bestimmt, daß das Teilchen in einem Kondensator durch ein an diesen Kondensator angelegtes elektrisches Feld nahezu schwebend gehalten wird.

Denken wir uns zunächst das Teilchen ungeladen plötzlich in den Ionenraum hineingebracht; es werden dann die Ionen infolge ihrer Wärmebewegung auf die Teilchenoberfläche auftreffen, wobei eine Anzahl von Ionen haften bleibt. Würde das Teilchen dabei nur eine so schwache Gesamtladung annehmen, daß die Rückwirkung dieser Ladung auf die in der Luft befindlichen Ionen nicht merkbar wäre, so würde allmählich die Ionenverteilung um das Teilchen herum stationär werden, und es würde schon sehr bald ein praktisch konstanter Strom auf das Teilchen fließen. Wir hätten in diesem Falle einen einfachen Diffusionsvorgang vor uns, der Strom wäre in bekannter Weise allein durch das Konzentrationsgefälle gegeben. Dabei wäre allerdings noch die Wirkung des in dem Kondensator herrschenden Feldes auf die Ionen zu berücksichtigen [3]). In Wirklichkeit aber wird das Teilchen infolge des dauernd auf seine Oberfläche treffenden Ionenstromes immer höher aufgeladen, und diese auf dem Teilchen haftengebliebenen Ionen werden auf die übrigen Ionen eine mit der Zeit immer stärker werdende abstoßende Wirkung ausüben und den Strom auf das Teilchen verringern. Bei einer Berechnung des auf das Teilchen auftreffenden Stromes ist also außer der auf die Ionen wirkenden Diffusionskraft die von den Ionen des Teilchens selbst ausgehende entgegengesetzt wirkende elektrische Kraft zu berücksichtigen.

---

[1]) Vgl. auch Townsend, Die Ionisation der Gase.

[2]) Die von Ehrenhaft und Millikan ausgebildete Methode der ultramikroskopischen Beobachtung in einem Kondensator.

[3]) Diese Wirkung des äußeren Feldes soll in einer späteren Mitteilung untersucht werden.

Ist zu jedem Zeitpunkt die Dichteverteilung der Ionen in der Umgebung des Teilchens bekannt, so läßt sich aus dieser der an der Oberfläche des Teilchens auftretende Ionenstrom berechnen:

$$i = \left[B E_a f_a - D \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_a \right] do,$$

D = Diffusionskonstante, B = Beweglichkeit der Ionen, f = die Ionendichte und E die elektrische Feldstärke. Der Index a bedeutet dabei, daß die entsprechenden Werte an der Oberfläche des Teilchens zu nehmen sind. x ist die Normale auf das Oberflächenelement do. Unsere Aufgabe besteht also zunächst darin, die örtliche Dichteverteilung als Funktion der Zeit zu berechnen, wobei die im betrachteten Raume herrschenden elektrischen Felder zu berücksichtigen sind. Die Veränderung der Ionendichte ist durch die allgemeine Diffusionsgleichung geregelt

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \operatorname{div} (B f \operatorname{grad} \varphi) + D \operatorname{grad} f), \tag{1}$$

in der φ das Potential der elektrischen Kräfte bedeutet. Wir haben also jetzt eine Lösung obiger Gleichung zu suchen. Damit diese nun unserem Problem angepaßt ist, muß sie gewissen Grenzbedingungen genügen. Die eine Bedingung ist diejenige, die die gesamte Dichteverteilung zur Zeit $t = 0$ angibt, nämlich f überall konstant. Die weitere Bedingung gibt an, wie der auf das Teilchen auftreffende Ionenstrom von der Dichte an der Teilchenoberfläche abhängt [1]) und wie groß die Ionendichte in unendlicher Entfernung ist. Allgemein hätten wir also jetzt eine Lösung der Gleichung (1), die unsere Grenzbedingungen befriedigt, zu suchen, und aus dieser würde sich dann der Strom auf das Teilchen ergeben. Zur Lösung unseres Problems führen wir nun folgende wesentliche Vereinfachungen ein:

1. Das im ersten Gliede auf der linken Seite der Gleichung (1) enthaltene Potential φ enthält außer der von dem Teilchen ausgehenden Kraftwirkung auch noch die Wirkung des Kondensatorfeldes auf die Ionen. Im folgenden vernachlässigen wir die letztere Kraft und rechnen mit einer Ionenverteilung, die dem Felde Null im Kondensator entsprechen würde. Dabei wird die Ionenverteilung im Kondensator so definiert, daß in unendlicher Entfernung von dem Teilchen eine konstante Ionendichte f_∞ vorliegen soll.

---

[1]) Eine solche Grenzbedingung muß anzeigen, in welchem Maße die auf die Teilchenoberfläche beförderten Ionen von dieser aufgenommen werden.

2. Bei Betrachtung der Grenzbedingungen an der Teilchenoberfläche führen wir eine weitere Vereinfachung ein. Diese Grenzbedingung muß angeben, wie schnell die Ionen von der Oberfläche des Teilchens abgesaugt werden. An irgend einer Stelle des Raumes ist der Strom durch das Flächenelement do durch folgenden Ausdruck gegeben

$$\left(BEf - D\frac{\partial f}{\partial x}\right) do. \tag{2}$$

Dieser Ausdruck stellt aber den Strom strenggenommen nur in unendlicher Entfernung von allen Begrenzungsflächen dar. Nähert man sich einer Grenzfläche, die einen Teil der Ionen festhält, auf eine Entfernung von der Größenordnung der freien Weglänge λ, so wird der Ausdruck für den Strom allmählich ein anderer werden. Die einfache Diffusionsgleichung versagt an solcher Stelle. Herrschte in der Nähe dieser Grenzfläche eine räumlich konstante Ionendichte, so würde die Zahl der im stationären Zustand auf do treffenden Ionen pro Zeiteinheit sein

$$i = cf\,do\,^{1}), \tag{3}$$

wobei c eine Konstante ist, die noch davon abhängt, ob irgendwelche Felder auf die Ionen wirken oder nicht. In dem Falle, daß kein Feld wirkt, ergibt sich ihr Wert aus der kinetischen Gastheorie zu

$$c = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{3kT}{m}}, \tag{3'}$$

m ist die Ionenmasse. Würde nun der Bruchteil x aller auftreffenden Ionen festgehalten, so ist der Strom, der auf die Flächeneinheit des Teilchens trifft,

$$i = xcf\,do.$$

Ist die Dichte f nicht räumlich konstant, so ändert sich dieser Ausdruck entsprechend. Diesen ziemlich komplizierten Verhältnissen an der Grenze wollen wir nun durch die vereinfachende Annahme Rechnung tragen, daß der Strom im Raume bis zur Grenzfläche, oder besser bis zu einem Abstand λ von der Grenze (λ = der freien Weglänge der Ionen im Gase) durch Gleichung (2) gegeben wird. An der Oberfläche selbst berechnen wir aber den Strom nach Gleichung (3).

Da die beiden Ausdrücke einander gleich sein müssen, so lautet die Grenzbedingung, wenn gleich über die Oberfläche integriert wird,

$$i_0 = \int\left[BE_{a+\lambda}\, f_{a+\lambda} - D\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{a+\lambda}\right] do = \int xcf_a\, do, \tag{4}$$

[1]) Für den nicht stationären Zustand, den wir hier zunächst betrachten, würde ein anderer Ausdruck zu setzen sein. In unserem Falle kann man aber mit genügender Genauigkeit Gleichung (3) verwenden.

a ist der Teilchenradius. Diese Grenzbedingung entspricht den Grenzbedingungen der Theorie der Wärmeleitung.

Zu den Werten c ist noch folgendes zu bemerken. In dem von uns betrachteten Falle herrscht an der Oberfläche das Feld, welches von der Ionenladung des Teilchens herrührt. Dieses sucht die Ionen zu hemmen. Ferner ist in der Nähe der Oberfläche die anziehende Wirkung der Bildkraft zu berücksichtigen. Die Durchrechnung zeigt, daß im Abstand der freien Weglänge bei den von uns in Betracht gezogenen Teilchenladungen im allgemeinen das Teilchenfeld überwiegt, also eine abstoßende Kraft vorherrscht. Im Abstand $\lambda/2$ hingegen überwiegt schon die Bildkraftwirkung. Wir haben daher im folgenden in gröbster Annäherung den Faktor c so berechnet, als ob kein Feld an der Oberfläche herrschte, also den oben angegebenen Wert benutzt. Wir haben nun Gleichung (1) unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen Gl. (4) zu integrieren. Es ist dabei zu beachten, daß in Gl. (1) φ noch von der Teilchenladung n abhängt und in Gl. (4) ist i_o selbst eine noch zu bestimmende Funktion der Ladung. Und zwar berechnet sich n folgendermaßen: Ist i_o der Gesamtstrom auf das Teilchen, so ist unter Berücksichtigung von (4)

$$i_0 = e\frac{dn}{dt} = \int x c f_a \, do = \ldots \tag{5}$$

Wir haben also nunmehr eine solche Lösung von (2) anzugeben, die auch den Bedingungen (4) und (5) genügt. Eine solche ließe sich in der Tat durch ein Näherungsverfahren finden. Man gelangt aber auf diese Weise zu ziemlich komplizierten Gleichungen. Wir wollen daher ein Verfahren anwenden, welches trotz seiner Unvollkommenheit dennoch gestattet, alle wichtigen Erscheinungen des Mechanismus der Aufladung zu bestimmen. Ist nämlich die Ladung des Teilchens schon so groß geworden, daß der Ionenstrom auf das Teilchen genügend herabgesunken ist, d. h. daß die Teilchenladung sich nur sehr langsam ändert, so wird man annehmen können, daß die Ionenverteilung um das Teilchen herum schon nahezu die des stationären Zustandes ist. Wir berechnen daher den zu einer bestimmten Teilchenladung gehörenden Ionenstrom aus der stationären Ionenverteilung, d. h. wir streichen in Gleichung (1) das Glied auf der linken Seite, das den Differentialquotienten nach der Zeit enthält[1]). Es ist

[1]) Um die für die elektrische Gasreinigung wichtigen Vorgänge zu untersuchen, müßte man eine Lösung der Gleichung (1) suchen unter Berücksichtigung des Gliedes $\frac{\partial f}{\partial t}$, denn für diese sind die nicht stationären Vorgänge gleich bei

klar, daß wir auf diese Weise einen Verlauf der Aufladung nur für relativ hohe n-Werte bestimmen können. Ist aber zu irgend einer Zeit die Ladung des Teilchens bekannt (natürlich muß die Teilchenladung schon genügend groß sein), so kann man das weitere Anwachsen der Ladung, wenigstens in Annäherung auf diese Weise bestimmen. (Man kann sagen, daß wir den Auflademechanismus als quasi stationär ansehen.)

Wir wollen unsere Rechnungsweise noch einmal kurz zusammenfassen. Wir bestimmen ans der stationären Diffusionsgleichung die Dichteverteilung f. Diese enthält noch zwei willkürliche Konstante. Die eine bestimmt sich aus der bekannten Dichte im Unendlichen. Die andere läßt sich mit Hilfe des ersten Teiles der Gleichung (4) durch den Strom i_0 ausdrücken. Man erhält so f als Funktion des noch unbekannten Stromes i_0. Setzt man nun diesen Ausdruck für f in den letzten Teil der Gleichung (4) ein (wobei $r = a$ zu setzen ist, λ lassen wir der Einfachheit halber fort, da es keine merkliche Änderung der Resultate liefert), so ergibt dies eine Gleichung für i_0, aus der sich also i_0 als Funktion der noch vorkommenden Größen n, f_∞ und a berechnet. Wir haben nun statt der Gleichung (1) eine Lösung der folgenden Gleichung zu suchen

$$D \Delta f + B (\operatorname{grad} f . \operatorname{grad} \varphi) = 0, \tag{6}$$

wobei zu berücksichtigen ist, daß f und φ nur noch von r (dem Abstand vom Teilchenmittelpunkt) und n abhängen und $\Delta \varphi = 0$ ist. φ ist im allgemeinen gleich ne/r. Berücksichtigt man noch die Bildkraft und bedenkt, daß diese nur in nächster Nähe der Oberfläche gegenüber der Wirkung von ne/r merklich wird, so erkennt man, daß zu ihrer Berechnung die kugelförmige Oberfläche als Ebene angesehen werden darf. Es wird $\varphi = \frac{ne}{r} - \frac{e}{(r-a)} \frac{\varepsilon - 1}{(\varepsilon + 1)}$, wobei ε die Dilektrizitätskonstante des Teilchens und e das Elementarquantum ist. Aus (6) ergibt sich dann die Verteilungsdichte der Ionen in der weiteren Umgebung des Teilchens zu

$$f = C e^{-\frac{\varphi e}{kT}} + e^{-\frac{\varphi e}{kT}} \int \frac{i_0 e^{\frac{\varphi e}{kT}}}{4 \pi r^2 B . kT} dr,$$

wobei von der bekannten Beziehung $B/D = e/kT$ Gebrauch gemacht wurde.

Beginn der Aufladung maßgebend, wenn das Teilchen gerade in die Ionenatmosphäre eingetreten ist. Allerdings muß dann auch das in φ enthaltene äußere Feld berücksichtigt werden.

Dabei ist i_0 der auf das Teilchen von der Ladung n im stationären Zustand fließende Gesamtstrom. Aus Gleichung (4) folgt

$$i_0 = e\frac{dn}{dt} = 4\pi a x c f_a$$

$$= 4\pi a^2 x c\left(Ce^{-\frac{\varphi_a e}{kT}} + e^{-\frac{\varphi_a e}{kT}}\left\{\int \frac{e i_0 e^{\frac{\varphi e}{kT}}}{4\pi r^2 B k T} dr\right\}_a\right) \tag{7}$$

und so erhalten wir dann die gewünschten Beziehungen zwischen Strom und Teilchenladung. Die Integration der Gleichung (7) nach der Zeit ergibt dann die zeitliche Abhängigkeit für n. Setzt man für φ den oben angegebenen Wert ein, so läßt sich das Integral bequem auswerten. Man erhält so den vollständigen Einfluß der Bildkraft mitberücksichtigt; diese zu berücksichtigen hat aber nur dann Sinn, wenn im Abstand der freien Weglänge von dem Tröpfchen die Bildkraft schon merklich ist. (Das ist bei hohen Gasdrucken der Fall.) Denn nur bis zu diesem Abstand sind ja Gleichung (1) und (2) richtig. Für unsere Näherung sehen wir von dieser Wirkung zunächst ab. Man erhält als Beziehung zwischen i_0 und n in genügender Näherung die Gleichung (8), wenn man noch die Integrationskonstante C durch die Dichte im Unendliche ausdrückt:

$$e\frac{dn}{dt}\left(1 + \frac{x c\, 4\pi a^2}{4\pi n B e}\right) = 4\pi a^2 x c f_\infty e^{-\frac{ne^2}{akT}}. \tag{8}$$

Natürlich ist, wie schon vorher betont, durch diesen Ausdruck der zeitliche Verlauf von n nur in einem gewissen Teilgebiet der Aufladungskurve einigermaßen richtig wiedergegeben.

Zum Vergleich der so erhaltenen Ergebnisse mit den experimentell gefundenen Werten berechnen wir aus der Gleichung (8) die zu einem bestimmten n-Wert gehörende Aufladungsgeschwindigkeit. wobei $x = 1$ gesetzt wurde und für c der Wert (3') gesetzt wurde. Die experimentelle Aufladegeschwindigkeit ergibt sich aus der Neigung der experimentellen Aufladekurve. Gleichung (8) zeigt nun, daß mit wachsender Teilchenladung die Aufladegeschwindigkeit außerordentlich rasch abnimmt. Wird immer nur einige Stunden beobachtet, so wird man zu einem scheinbaren Grenzwert der Ladung kommen, der allein dadurch bedingt ist, daß die Aufladegeschwindigkeit so gering geworden ist, daß ein weiteres Anwachsen nur bei außerordentlicher Verlängerung der Beobachtungsdauer festgestellt werden könnte. Diese scheinbare Grenzladung wird bei uns dadurch bestimmt, daß der Aufladestrom bis auf einen Wert von etwa fünf Elementarladungen in der Stunde abnimmt. Man könnte natürlich

mit demselben Rechte die zu dem Strom zwei Elementarladungen in der Stunde gehörige Teilchenladung n als die von uns gemessene Grenzladung ansehen. Es würde sich aber die so erhaltene Grenzladung von der ersteren nur sehr wenig unterscheiden.

Wir untersuchen nun weiter, wie die so erhaltenen Grenzladungen vom Radius und von der Ionendichte im Kondensator abhängen. Die aus Formel (8) gefundenen Abhängigkeiten sind in Fig. 1 [1]) wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Grenzladungen nahezu linear mit dem Teilchenradius ansteigen, und es zeigt sich ferner, daß die Grenzladung mit der Ionendichte nur sehr langsam wächst. In dem von uns betrachteten Bereich wächst die Grenzladung etwa um das Doppelte, wenn die Ionendichte um den 100fachen Wert ansteigt. Die hier erhaltenen Ergebnisse sind unter der Annahme gewonnen worden, daß man von der Berücksichtigung der Bildkraft gegenüber dem von der Teilchenladung herrührenden Felde absehen kann. Es wäre ein leichtes, an Hand der Formeln auch die Bildkraft zu berücksichtigen. Ferner ließe sich auch der Einfluß des Gasdruckes, d. h. der der freien Weglänge, auf die Aufladung ohne weiteres bestimmen, jedoch ist von solchen Folgerungen hier abgesehen worden, weil diesbezüglich noch keine Messungen vorliegen. Schließlich ist noch auf folgenden Punkt hinzuweisen.

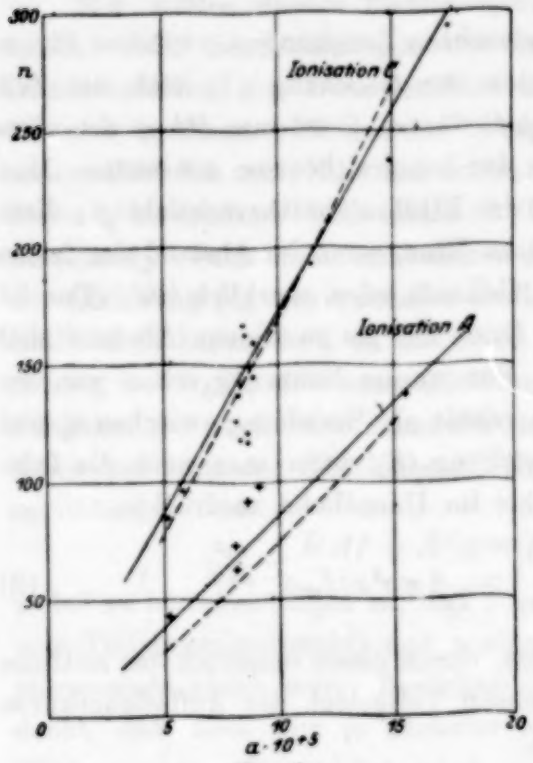


Fig. 1.
– – – stellen die berechneten Werte dar.
——— stellen die mittleren gemessenen Werte dar.

Der Vergleich der experimentell gewonnenen Grenzladungen mit den nach Formel (8) berechneten gestattet, den eingeführten Reflexionsfaktor $1 - x$ zu bestimmen. Denn dieser ist die einzige Größe, die in der endgültigen Formel noch als unbekannt eingeht.

[1]) Siehe die gestrichelten Kurven. Die Ionisation C ist etwa 100mal größer als die Ionisation A; genauere Werte siehe Tabelle 1.

Auf den Vergleich der so erhaltenen Ergebnisse mit den experimentell gefundenen Werten kommen wir unten zurück.

Die Beobachtungsmethode. Zur Bestimmung der Größe und Ladung der zu untersuchenden Teilchen[1]) wurde die vornehmlich von

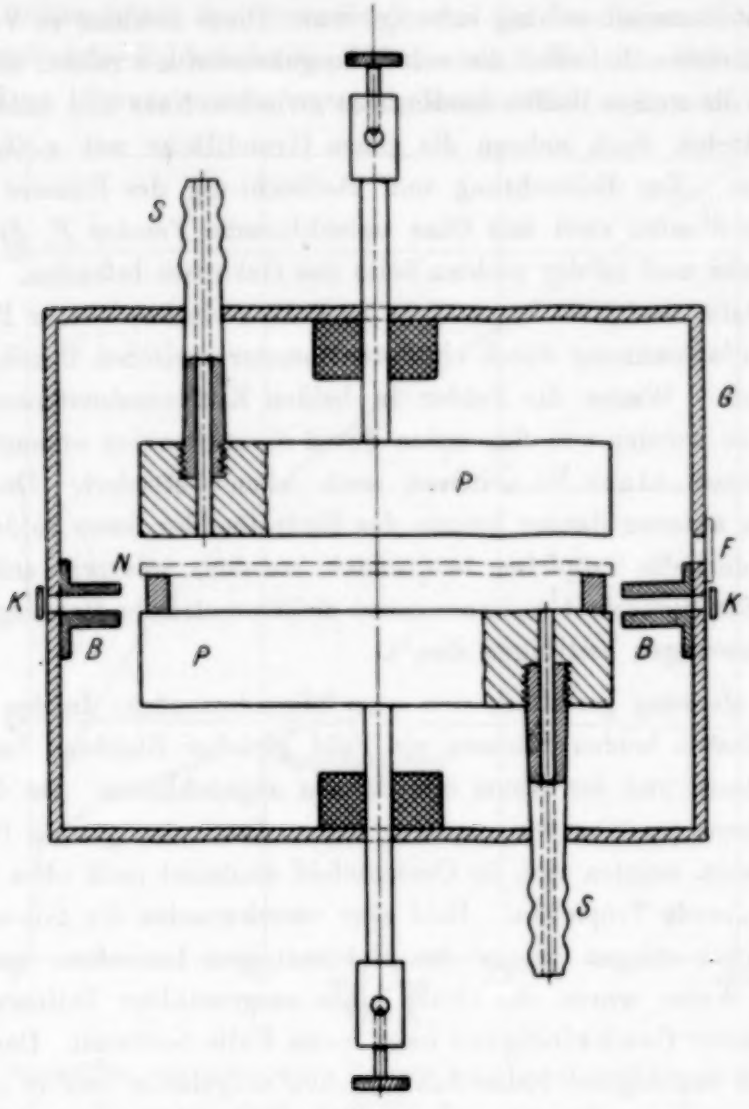


Fig. 2.

Ehrenhaft und Millikan ausgebildete Methode der ultramikroskopischen Beobachtung im Felde eines kleinen Kondensators verwandt. Nach einigen Vorversuchen wurde für das Untersuchungsgefäß folgende Konstruktion gewählt (siehe auch Fig. 2). In einem Messinggehäuse *G*

[1]) Verwendet wurde zerstäubtes Paraffinöl.

wurden in 0,8 cm Abstand zwei Metallplatten P befestigt und vom Gehäuse mit Bernstein isoliert. Die untere Platte trug auf vier Bernsteinfüßen ein Drahtnetz N. In Höhe der unteren Platte befand sich an zwei gegenüberliegenden Seiten je ein Schlitz in der Wand des Gehäuses, der mit Aluminiumfolie verschlossen und vor dem je ein Kupferstreifen K mit einem Poloniumniederschlag befestigt war. Diese Schlitze in Verbindung mit den Blenden B ließen die von K ausgehenden α-Strahlen nicht höher als bis in die untere Hälfte des Raumes zwischen Netz und unterer Platte und gestatteten doch nahezu die ganze Grundflächs mit α-Strahlen zu bestreichen. Zur Beleuchtung und Beobachtung des Raumes oberhalb des Netzes dienten zwei mit Glas verschlossene Fenster F, die sich an den vorderen und an der rechten Seite des Gehäuses befanden. Zwischen unterer Platte und Netz lagen stets 12 Volt, zwischen oberer Platte und Netz war die Spannung durch ein Potentiometer zwischen 0 und 220 Volt veränderlich. Waren die Felder in beiden Kondensatorräumen gleichgerichtet, so wurden von den unten durch die α-Strahlen erzeugten Ionen nur diejenigen eines Vorzeichens nach oben befördert. Durch Feldumkehr im unteren Raume konnte das Eintreten der Ionen in den oberen Raum, in dem die Tröpfchen beobachtet wurden, jederzeit unterbunden werden. Zur Sicherheit unternommene elektrometrische Messungen sowie Ladungsmessungen bestätigen dies[1]).

Eine Messung gestaltete sich nun folgendermaßen: In den Kondensator, an dessen beiden Räumen ein Feld gleicher Richtung lag, wurde Nebel geblasen und der Raum mit Hähnen abgeschlossen. Da durch das Nebeleinblasen positive wie negative Ionen durch den ganzen Raum gewirbelt waren, zeigten sich im Gesichtsfeld zunächst nach oben wie nach unten wandernde Tröpfchen. Bald aber verschwanden die fallenden, und alle Tröpfchen stiegen infolge der gleichnamigen Ionisation empor. In bekannter Weise wurde die Größe eines ausgewählten Teilchens durch Messung seiner Geschwindigkeit beim freien Falle bestimmt. Dann wurde bei dauernd angelegtem Felde das Teilchen aufgeladen und in möglichst kurzen Zwischenräumen seine Ladung durch Messen seiner Steiggeschwindigkeit bestimmt.

Um die so erhaltenen Ergebnisse mit Gleichung (8) vergleichen zu können, war noch eine Bestimmung der Ionendichte[2]) notwendig. Sie er-

---

[1]) Nähere Angaben siehe Paul Arendt, Berl. Diss., 1924.
[2]) Einzelheiten der Messung siehe Diss. Arendt.

gab sich aus dem gemessenen, durch den Kondensator fließenden Strom mit Hilfe folgender Formel

$$f = \frac{J}{FBE},$$

J Gesamtstrom im Kondensator, F Fläche des Kondensators.

Die Abhängigkeit der Ionendichte von der im oberen Kondensatorraum herrschenden Feldstärke bei konstantem Felde unterhalb des Netzes gibt Fig. 3 an. Ferner wurde versucht, festzustellen, wie man das untere

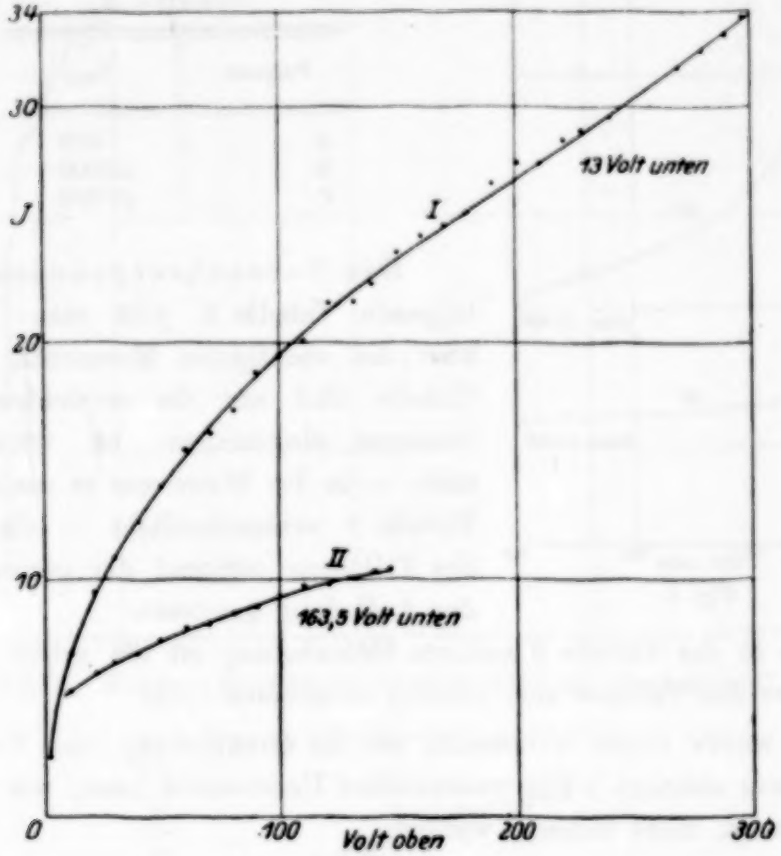


Fig. 3.

Feld wählen müßte, um im oberen Raume möglichst viel Ionen zu erhalten (siehe Fig. 4). Es ergab sich, daß die für den unteren Raum gewählte Spannung von 12 Volt den günstigsten Bedingungen sehr nahe lag. Da während des größten Teiles der Beobachtung eines Tröpfchens im oberen Kondensatorraum eine Spannung herrschte, die sich von der am Ende der Messung herrschenden Spannung nur unwesentlich unterschied, wurde in folgender Tabelle die einer mittleren Spannung entsprechende Ionendichte für verschiedene Poloniumpräparate aus den Messungen berechnet.

Nachdem nun die Ionisation bei den verschiedenen Präparaten und Feldstärken bekannt war, wurde in der oben beschriebenen Weise bei etwa 300 Tröpfchen[1]) in mehrstündiger Beobachtung das Anwachsen der Ladung mit der Zeit verfolgt. In Fig. 5 bis 10 sind einige der so erhaltenen Aufladungskurven[2]) wiedergegeben; ein Meßprotokoll ist in Tabelle 2 als Beispiel mitgeteilt.

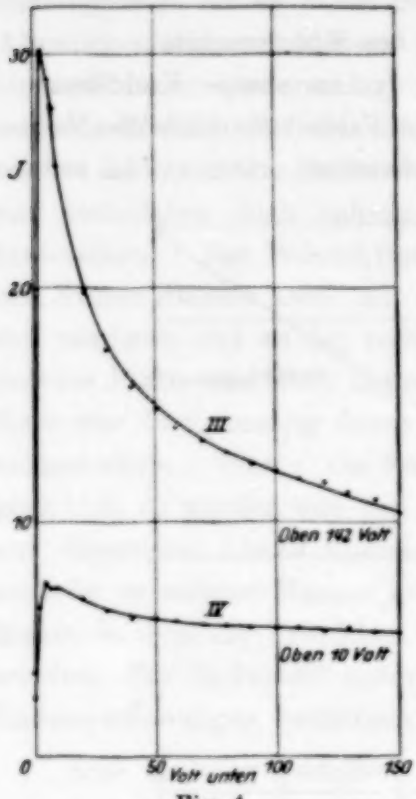


Fig. 4.

Tabelle 1.

Präparat	$f_{\infty/\varepsilon}$
A	515
B	15000
C	67000

Die Versuchsergebnisse. Die folgende Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Messungen. In der Tabelle sind nur die erreichten Grenzladungen eingetragen; es wurde aber stets — in der Weise wie es nachstehende Tabelle 2 veranschaulicht — die Ladung des Teilchens während der ganzen Dauer der Aufladung gemessen.

Die in der Tabelle 3 notierte Grenzladung ist die größte Ladung, bis zu der das Teilchen sich jeweilig aufgeladen hatte.

Es wurde ferner untersucht, ob die Grenzladung vom Vorzeichen der Ladung abhängt. Ein wesentlicher Unterschied kann, wie folgende Tabelle zeigt, nicht bemerkt werden.

Da der Wert der Grenzladung nahezu unabhängig davon ist, ob der Versuch drei oder fünf Stunden gedauert hat, sind die aus Tabelle 3 ersichtlichen Schwankungen der Grenzladungen keinesfalls auf die mehr

[1]) Das benutzte Radienintervall lag zwischen 5 und $22 \cdot 10^{-5}$ cm.

[2]) (Siehe Fig. 5 bis 10). Von den auf einigen Kurven bemerkbaren plötzlichen Entladungen möge zunächst abgesehen werden. Auch ist zu bemerken, daß diese Entladungen nicht die Aufladungsgrenze bestimmen. Man sieht nämlich aus dem Verlauf der Aufladungskurven zwischen zwei Entladungen, daß in dem Gebiet, in dem man sich befand, die Aufladegeschwindigkeit schon bald nach einer Entladung wieder so gering war, daß ein merklicher Anstieg auch dann nicht stattgefunden haben würde, wenn die Entladung nicht eingetreten wäre.

oder weniger lange Dauer eines Versuchs zurückzuführen [1]). Auch beruhen diese Schwankungen nicht darauf, daß die Feldstärke senkrecht

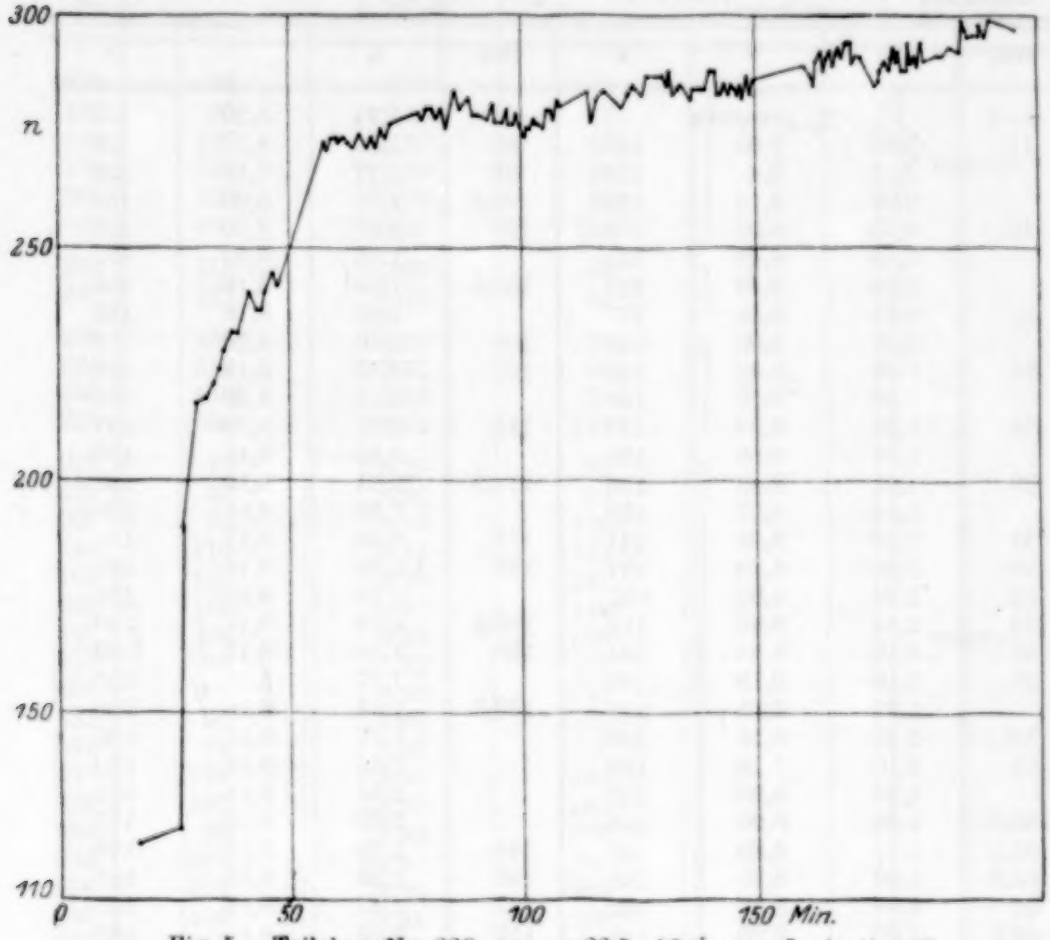


Fig. 5. Teilchen Nr. 229. $a = 22{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm. Ionisation C.

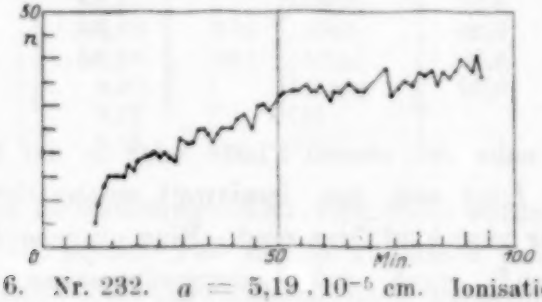


Fig. 6. Nr. 232. $a = 5{,}19 \cdot 10^{-5}$ cm. Ionisation A.

zwischen den Platten möglicherweise veränderlich ist, wodurch die Ladungswerte gefälscht würden, denn die Ladung eines Teilchens blieb die

[1]) Eine Ausnahme bilden vielleicht die Teilchen von $15 \cdot 10^{-5}$ cm Radius und größere. Man sieht z. B. aus der Kurve von Teilchen Nr. 225 (siehe Fig. 5), daß bei diesem Teilchen am Ende der Beobachtung die Aufladegeschwindigkeit noch ein weiteres Anwachsen der Ladung mit zunehmender Versuchsdauer erwarten läßt.

Tabelle 2[1]).

Teilchen Nr. 201. $a = 8{,}60 \cdot 10^{-5}$ cm. $p = 0{,}0275$ cm negativ geladen.
Ionisation C. $t_0 = 3{,}25$ sec.

Min.	t_s	V	n	Min.	t_s	V	n
0—7		t_0 gemessen		83	1,74	8,20	152
11	2,20	7,25	148	85	1,80	8,20	150
	2,17	8,4	129	93	1,77	8,19	151
	2,05	8,15	138	98,5	1,78	8,20	150
16	3,70	8,05	101	103	1,67	8,20	156
	2,40	8,42	121		1,65	8,20	157
	2,24	8,42	126	104,5	1,86	8,19	146
21	2,20	8,42	127		1,69	8,18	155
	2,06	8,03	139	106	1,66	8,20	157
24	1,88	8,42	141	109	2,65	8,19	118
	1,98	8,43	136		2,18	8,20	132
26	1,96	8,44	137	111	2,31	8,20	127
	1,97	8,45	136		2,25	8,15	130
29	1,91	8,46	138	113,5	2,01	8,15	138
	2,14	8,47	129		2,33	8,16	128
31	2,10	8,48	131	114	2,10	8,17	135
32	2,20	8,48	127	128	1,78	8,14	151
33	2,24	8,50	125		1,78	8,15	151
39	2,14	8,49	129	129,5	1,78	8,17	150
47	2,10	8,44	131	138	1,80	8,15	149
56	2,10	8,18	135		1,77	8,16	151
	1,92	8,16	143	139,5	1,64	8,18	158
57	2,10	8,16	136		1,57	8,17	163
59	2,10	8,18	135		1,66	8,16	158
	1,94	8,20	142		1,61	8,14	161
60,5	2,08	8,20	136		1,67	8,14	157
62,5	1,97	8,20	140	144	1,68	8,15	156
63,5	1,94	8,20	142	146	1,58	8,14	163
65	1,94	8,20	142	147	1,64	8,14	159
68,5	1,86	8,20	145	159	1,58	8,15	163
79	1,72	8,20	153	160	1,70	8,15	155
	1,80	8,20	150		1,58	8,14	163
81,5	1,74	8,20	152	164	1,58	8,15	163
	1,94	8,20	142	168	1,58	8,15	163
83	1,80	8,20	150				

gleiche, ob man nahe der oberen Platte oder in der Nähe des Netzes beobachtete. Es fragt sich nun, inwieweit solche Schwankungen auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sind. Eine eingehende Untersuchung aller Fehlerquellen[2]) ergab, daß Ladungsschwankungen bis zu rund

[1]) Hier bedeutet p die Fallstrecke, t_0 die Zeit längs p beim freien Falle, t_s die Steigzeit, wenn am Kondensator die Spannung V lag. In der ersten Spalte ist die Versuchsdauer in Minuten angegeben, in der letzten steht die errechnete Zahl n der Elementarladungen auf dem Teilchen.

[2]) Siehe Dissertation Arendt. Es wird hier der Einfluß der t_0- und t_s-Fehler in Verbindung mit dem Fehler der Radiusangaben auf die Ladungswerte genauer angegeben.

Tabelle 3.

Nr.	Versuchsdauer Minuten	$a \cdot 10^5$ cm	n_{grenz}	Ionendichte	Vorzeichen der Ladung
232	95	5,19	41		
187	33	8,13	73		
189	122	8,23	63		
190	182	8,69	92	A	negativ
202	123	9,08	99		
188	107	15,55	138		
230	118	5,97	88	B	
231	112	8,18	89		
235	189	5,19	62		
234	215	5,31	69	< C	
236	150	5,52	75		
233	92	7,87	139		
228	77	5,19	85		
227	87	5,82	97		
221	44	8,13	126		
223	116	8,31	137		
193	131	8,36	141		
222	62	8,41	118		
192	54	8,53	166		negativ
218	48	8,62	117		
201	169	8,60	163		
191	91	8,66	121	C	
219	79	8,92	145		
217	121	8,93	160		
199	102	11,33	193		
224	69	14,83	236		
225	180	14,9	299		
226	221	16,42	295		
198	109	19,31	292		
229	205	22,51	299		
214	55	8,16	134		
209	86	8,62	146		
207	67	8,67	110		
212	164	8,80	147	C	positiv
210	119	8,81	115		
205	59	8,86	113		

($\pm$ 7,6 Proz.) durch Beobachtungsfehler verursacht werden können. Hierdurch wird also ein großer Teil der in Tabelle 3 bemerkten Schwankungen verständlich. Die auftretenden noch größeren Schwankungen sind offenbar auf eine andere Fehlerquelle zurückzuführen, und zwar ist eine solche noch in der Bestimmung der Ionendichte zu suchen.

Dieser durch die Verschiedenheit der Ionisation noch zu erklärende Unterschied der Grenzladungen beträgt rund 15 Proz. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß diese restlichen Ladungsschwankungen nur durch eine erhebliche Veränderung der Ionendichte verursacht sein

können. Dies erkennt man unmittelbar aus dem Vergleich der Grenzladung bei einer Ionendichte A mit der nur ungefähr doppelt so großen Grenzladung bei einer mehr als 100mal stärkeren Ionendichte (siehe Fig. 1).

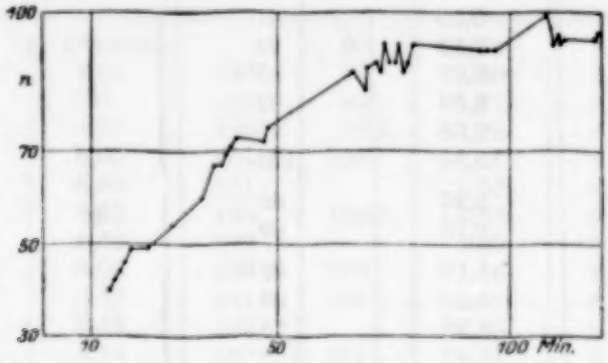


Fig. 7. Nr. 202. $a = 9{,}08 \cdot 10^{-5}$ cm. Ionisation A.

Zu einer Ladungsverschiedenheit von 15 Proz. gehört eine Ionisationsschwankung um etwa das Zweifache. Um diesen störenden Einfluß der Ionisationsschwankungen zu verhindern, wäre es nötig, stets an derselben Stelle des Kondensators zu beobachten. Nun zeigten aber fast alle der beobachteten Teilchen das Bestreben nach einer oder der anderen Richtung in der Horizontalen zu wandern. Dies ist unmittelbar eine Folge der inhomogenen Ionisation, welche kleine Luftwirbel dadurch entstehen läßt, daß in der Mitte des Beobachtungsraumes bedeutend mehr Luftionen nach oben befördert werden als am Rande (elektrischer Wind).

Tabelle 4.

Negativ		Positiv	
$a \cdot 10^5$ cm	n_{grenz}	n_{grenz}	$a \cdot 10^5$ cm
8,13	126	134	8,16
8,31	137	—	—
8,36	141	—	—
8,41	118	—	—
8,53	166	—	—
8,62	163	146	8,62
8,62	117	110	8,67
8,66	121	147	8,80
8,92	145	115	8,81
8,93	160	113	8,86

Solche Messungen an nahezu derselben Stelle im Kondensator wurden ebenfalls ausgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle mitgeteilt:

Tabelle 5.

Nr.	Versuchsdauer Minuten	Ladung n_{grenz}	Radius $a \cdot 10^5$ cm
242	32	337	20,26
248	46	265	17,96
245	96	280	17,79
243	44	169	12,7
249	32	114	7,62
246	102	127	7,59
244	115	130	7,33
247	141	93	5,30

Bei den Teilchen Nr. 244, 246, 249, deren Größenunterschiede nicht mehr als die Genauigkeit der Radiusbestimmung [1]) betragen, ist die maximale Abweichung der Ladungswerte 12 Proz., bei Nr. 245 und 248 sogar nur 5 Proz. Diese Verschiedenheit ist durchaus nicht größer als die Unsicherheit der Ladungswerte infolge der Beobachtungsfehler.

Es wurde nun versucht, die Abhängigkeit der Grenzladung von der Größe der Tröpfchen festzustellen. Trotz der eben besprochenen Schwankungen ist es möglich, ein ungefähres Bild dieser Gesetzmäßigkeit zu entwerfen. Die Ergebnisse dieser Messungen, die auch in Tabelle 3 enthalten sind, sind in Fig. 1 wiedergegeben. Die Abszissen sind die Teilchenradien a, die Ordinaten die Grenzladungen n; die untere Kurve ist bei der Ionisation des Präparats A, die obere bei der 100mal stärkeren Ionisation des Präparats C aufgenommen. Die eingetragenen Punkte bzw. Kreuze entsprechen den beobachteten Grenzladungen.

Will man diese experimentell bestimmten Grenzladungen mit den berechneten Werten vergleichen, so müßte man aus den beobachteten Kurven die $\frac{dn}{dt}$-Werte bestimmen. Diese Werte betragen etwa fünf bis zehn Elementarladungen in der Stunde. Eine genauere Bestimmung ist nur sehr schwer möglich, da man noch berücksichtigen müßte, daß diese experimentellen Kurven infolge des wechselnden Kondensatorfeldes bei dauernd wechselnder Ionisation aufgenommen sind. Diese Unsicherheit fällt aber um so weniger ins Gewicht, als die Abhängigkeit der errechneten Grenzladung von dem $\frac{dn}{dt}$-Werte nicht beträchtlich ist. Es muß aber betont werden, daß aus diesem Grunde die Zahlenwerte der errechneten und gemessenen Grenzladung nur ungefähr miteinander übereinstimmen

[1]) Die Radiusangaben sind im Mittel mit einem Fehler von ± 7,1 Proz. behaftet.

können. Nun haben wir, wie schon erwähnt, für den Wert $\frac{dn}{dt} = 5$ Elementarladungen in der Stunde die Grenzladungen bei den Ionisationen A und C berechnet und in Fig. 1 eingetragen (siehe die gestrichelten Kurven). Die ausgezogenen Kurven entsprechen den experimentell gefundenen Werten.

Unter Berücksichtigung der oben besprochenen möglichen Verschiedenheiten der Grenzladung findet man in der Tat die errechnete Radius- und Dichteabhängigkeit von den Versuchen bestätigt. Es kann demnach wohl kein Zweifel bestehen, daß der Mechanismus der Aufladung tatsächlich der zu Anfang beschriebene ist. Wir wollen noch hervorheben, daß die zahlenmäßige Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Grenzladung dadurch erzielt wurde, daß die Annahme gemacht wurde, daß alle auf das Teilchen auftreffenden Ionen an der Oberfläche haften bleiben. Aus der Tatsache, daß nicht nur die Radius- und Ionendichteabhängigkeit von der Theorie richtig wiedergegeben wird, sondern daß auch die absoluten Werte der Aufladung einigermaßen richtig wiedergegeben worden sind, ist zu schließen, daß der Reflexionsfaktor $(1 - x)$ von der Größenordnung Null ist. Diese Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wurde ferner nur dadurch herbeigeführt, daß man als Elementarladung für e den Wert $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ annahm. Solange nun in Formel (8) nur das Produkt ne auftreten würde, würde das Ergebnis offensichtlich von dem Werte von e unabhängig sein. Es würde bei einer kleineren Elementarladung nur ein größerer n-Wert resultieren. Die Gesamtladung bliebe aber dieselbe. In Formel (8) kommt aber im Exponenten das Glied ne^2 vor. Würde man daher für e den halben Wert einsetzen, so käme eine außerordentlich viel größere Aufladung zustande. Man könnte dann wieder zu den richtigen Werten gelangen, wenn man für den Reflexionsfaktor einen sehr großen Wert annähme, d. h. es müßten dann nahezu alle Ionen reflektiert werden.

Anhang.

Das Auftreten selbständiger Entladungen[1]). Schon oben hatten wir erwähnt, daß bei einem Teile der aufgenommenen Aufladungskurven plötzliche Entladungssprünge auftreten (siehe auch die Kurven Fig. 8 bis 10). Solche Entladungen hat zuerst R. Ladenburg[2]) beob-

[1]) Siehe auch Dissertation P. Arendt.

[2]) R. Ladenburg hat diese Entladungen gelegentlich einer Untersuchung gefunden, die sich mit den für die elektrische Gasreinigung maßgebenden Vorgänge befaßte. Hierüber wird er demnächst berichten. Übrigens waren diese Beobachtungen Ladenburgs der Anlaß zu vorstehender Untersuchung.

achtet. Wie ebenfalls bereits oben erwähnt, stören diese Entladungen nicht bei der Bestimmung der Grenzladung, da nach einer Entladung sich das

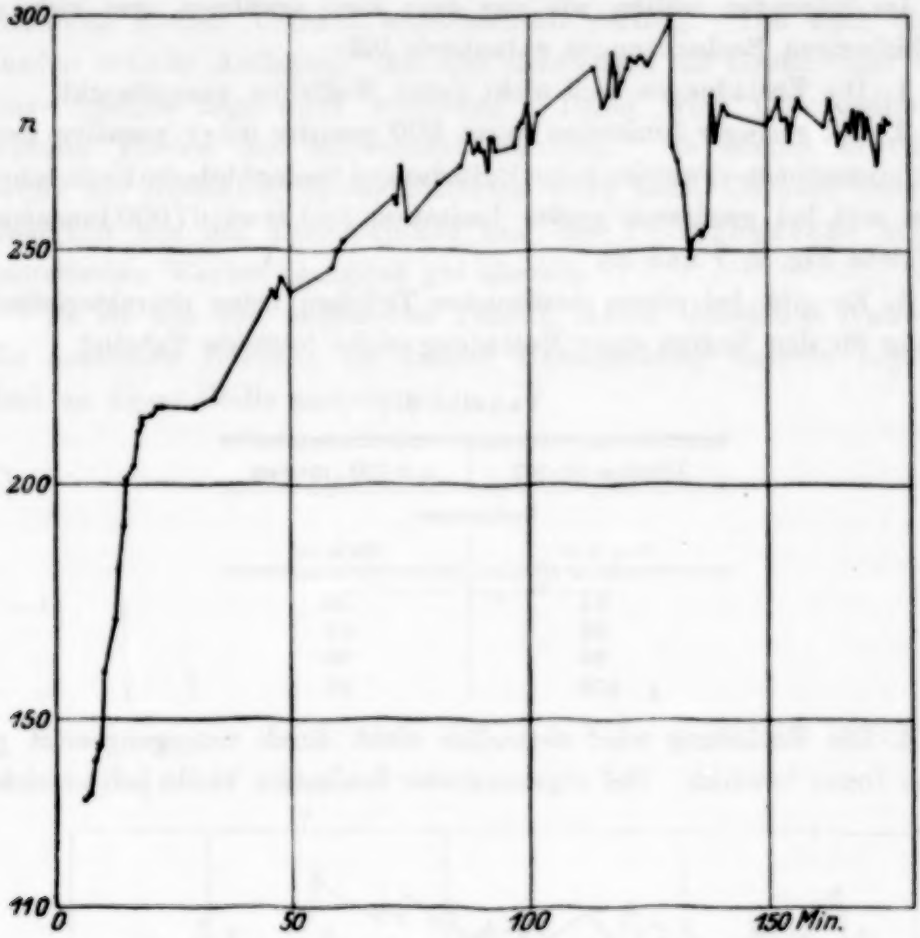


Fig. 8. Nr. 225. $a = 14{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm. Ionisation C.

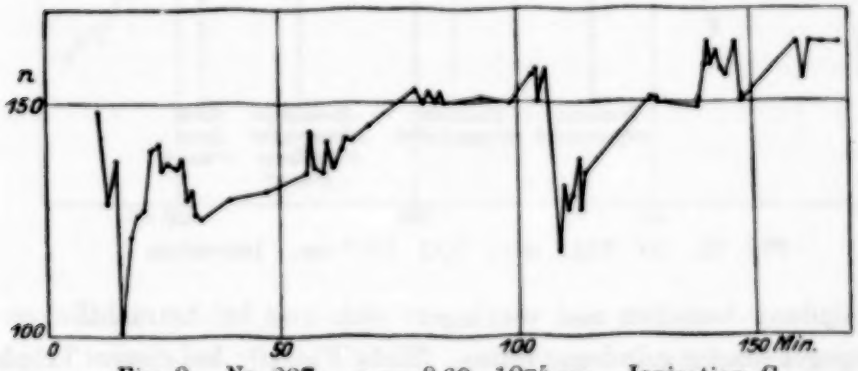


Fig. 9. Nr. 207. $a = 8{,}60 \cdot 10^{-5}$ cm. Ionisation C.

Teilchen stets genügend schnell wieder auflud. Die Untersuchung dieser plötzlichen Entladungen ist noch nicht abgeschlossen, und wir können daher keine endgültigen Aussagen über Ursache und Bedeutung der Ent-

ladungen machen, da hierzu ein reicheres statistisches Beobachtungsmaterial notwendig wäre.

Im folgenden wollen wir nur ganz kurz erwähnen, was sich aus den bisherigen Beobachtungen entnehmen läßt:

1. Die Entladungen sind nicht durch Meßfehler vorgetäuscht.

2. Bei geringer Ionisation (etwa 500 positive oder negative Ionen im Kubikzentimeter) werden keine Entladungen beobachtet; die Entladungen treten erst bei genügend großer Ionisation (bei etwa 67000 Ionen/cm³) auf (siehe Fig. 6, 7 und 9).

3. Es gibt bei einem bestimmten Teilchen keine charakteristische Ladung für den Beginn einer Entladung (siehe folgende Tabelle).

Tabelle 6.

Teilchen Nr. 103	$a = 7{,}57 \cdot 10^{-5}$ cm
Entladungen	
von $n =$	bis $n =$
64	50
88	83
88	50
102	92

4. Die Entladung wird sicherlich nicht durch entgegengesetzt geladene Ionen bewirkt. Bei abgeschalteter Ionisation bleibt jede erreichte

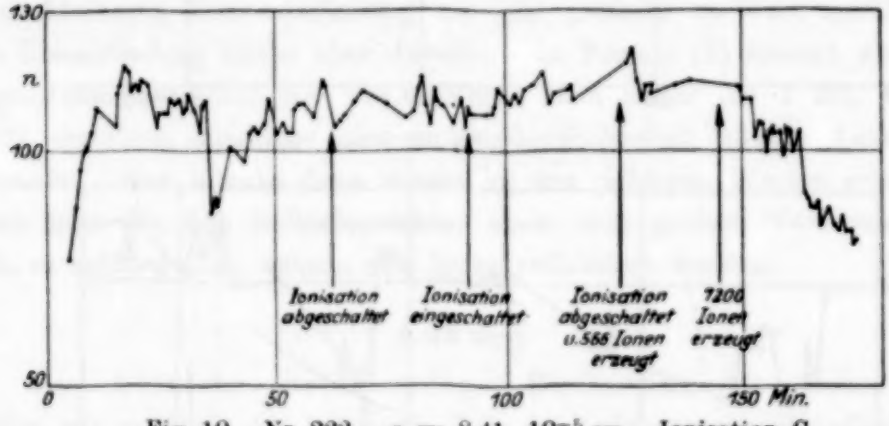


Fig. 10. Nr. 222. $a = 8{,}41 \cdot 10^{-5}$ cm. Ionisation C.

Teilchenladung bestehen und verringert sich erst bei beträchtlichem Zusatz entgegengesetzt geladener Ionen. (Siehe Fig. 10; bei diesem Tröpfchen wurden nach 124 Minuten 566 und nach 145 Minuten 7200 Ionenpaare durch γ-Strahlen erzeugt.)

5. Die selbständigen Entladungen finden nur bei Anwesenheit gleichnamiger Ionen von genügender Dichte statt.

Zusammenfassung.

Das wesentliche Ergebnis der Arbeit ist folgendes. Es wird die Aufladung kleiner Teilchen experimentell verfolgt. Die nach einigen Stunden erzielte Aufladung läßt sich theoretisch auf Grund eines Diffusionsvorganges angenähert berechnen. Dabei wird Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gefunden. Es stimmt sowohl die Größe der Aufladung ihrem absoluten Wert nach, als auch deren Abhängigkeit von der Ionendichte und der Teilchengröße mit den theoretischen Werten genügend gut überein.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Haber für sein dauerndes Interesse an unserer Untersuchung unseren ergebenen Dank an dieser Stelle auszusprechen.

Über die Kohäsionsfestigkeit von Steinsalz.

Von **A. Joffé** und **M. Lewitsky** in Leningrad.

(Eingegangen am 27. November 1925.)

Durch plötzliche Erwärmung einer auf — 180° abgekühlten Steinsalzkugel wurde im Mittelpunkt eine allseitige Zugspannung von 25 kg/mm² bis 70 kg/mm² erzeugt, ohne daß die Kugel dabei gesprungen wäre. Die Oberfläche hatte bei diesen Versuchen keinen Einfluß, weil die Zugspannung dort dauernd gleich 0 blieb. Diese Versuche zeigen, daß der Widerspruch der experimentellen Zerreißfestigkeit (0,4 kg/mm²) mit der theoretischen Kohäsionsfestigkeit (200 kg/mm²) zugunsten der letzteren zu entscheiden ist, wie wir schon früher gezeigt haben.

In einer Arbeit[1]), die in dieser Zeitschrift vor einem Jahre erschienen ist, haben wir Versuche beschrieben, die es wahrscheinlich machen, daß die im Vergleich zu der theoretisch berechneten Kohäsion ungemein kleine Zerreißfestigkeit vom Steinsalz durch Oberflächeneffekte bedingt wird. Indem wir den Kristall in heißes Wasser setzten, konnten wir während des Auflösungsvorganges Festigkeiten messen, die der nach der Bornschen Theorie berechneten Kohäsion nahekommen. Die dagegen erhobenen Einwände scheinen nicht stichhaltig zu sein[2]).

Es war aber nach zwei Richtungen wünschenswert, die Existenz der großen Kohäsionsfestigkeit auch noch auf andere unabhängige Weise zu prüfen. Einmal wird von der elektrischen Theorie die große Festigkeit für einen allseitigen Zug gefordert, während sich die Versuche auf einen einseitigen Zug mit Schubspannung beziehen. Es sollte also auch die Festigkeit gegen allseitigen Zug bestimmt werden. Außerdem hat aber die Frage, ob der krasse Widerspruch zwischen der experimentellen Zerreißfestigkeit und den elektrischen Kohäsionskräften beseitigt werden kann, eine prinzipielle Bedeutung für die Auffassung der Kristallgitter. Die Lösung dieser Frage sollte von den Annahmen über die Art der Einwirkung des Wassers auf den Kristall unabhängig sein.

Aus diesen Gründen haben wir versucht, einen allseitigen Zug im Steinsalz hervorzurufen, bei dem die Oberflächenbeschaffenheit überhaupt nicht in Betracht kommt, weil dort die Zugspannung dauernd gleich 0 bleibt.

---

[1]) A. Joffé, M. Kirpitschewa und M. Lewitsky, Deformation und Festigkeit der Kristalle. ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.

[2]) A. Joffé und M. Lewitsky, Über die Festigkeit und Elastizitätsgrenze des natürlichen Steinsalzes. ZS. f. Phys. **31**, 576, 1925.

Ein solcher Fall wird durch eine plötzliche gleichmäßige Erhitzung einer kalten Kugel verwirklicht. Die demnächst erscheinende Arbeit von G. Grünberg gibt die Rechnung für den Fall einer isotropen Kugel. Inwieweit die Anisotropie der elastischen Spannungen im Steinsalz von Bedeutung ist, läßt sich schwer berechnen. Man wird aber wohl annehmen müssen, daß dadurch die Spannungen vergrößert werden, ihre Größenordnung aber nicht wesentlich verändert wird.

Außer den radialen Zugspannungen, die ihr Maximum im Mittelpunkt der Kugel nach wenigen Sekunden (je nach dem Durchmesser der Kugel) erreichen und auf der Oberfläche verschwinden, entstehen noch tangentiale Spannungen. Diese letzteren haben ihr Maximum an der Oberfläche. Hier stellen sie aber eine Druckspannung dar, die bei einer einigermaßen hohen Temperatur (über 0° C) wohl kaum die Zerstörung der Kugel, sondern nur eine kurz dauernde plastische Deformation hervorrufen müßte.

Die größte Zugspannung im Mittelpunkt ist nach der Berechnung von Herrn Grünberg

$$p_{max} = 9\,T\,\mathrm{kg/cm^2},$$

wo T die Differenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur der Kugel bedeutet. Hält die Kugel diese Spannung aus, ohne zu springen, so heißt es, daß diese Spannung noch unterhalb der Kohäsionsfestigkeit liegt. Springt die Kugel, so kann das auch auf anderem Wege geschehen: durch den tangentialen Druck an der Oberfläche, der ja dem absoluten Werte nach etwa 2,5 mal so groß ist wie der Zug im Mittelpunkt, oder durch kleine innere Unstetigkeiten im Bau des Kristalls, die Überspannungen hervorrufen. Somit geben die Versuche nur die untere Grenze für die Festigkeit an.

Auch abgesehen davon ist es unmöglich, durch einen solchen Versuch die theoretische Festigkeit von etwa 200000 kg/cm² zu messen. Denn es gehörte dazu eine Temperaturdifferenz von über 2000°, während der Schmelzpunkt von Steinsalz (800° C) in der absoluten Skale bei etwa 1070° liegt.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Eine genau gearbeitete Kugel aus Steinsalz vom ungefähren Durchmesser von 2 oder 4 cm wurde in ein weitmaschiges Fadennetz gesetzt und sehr langsam auf die Temperatur der flüssigen Luft (etwa — 180° C) abgekühlt. Nachdem das Temperaturgleichgewicht sich eingestellt hatte, wurde die Kugel plötzlich in ein Medium von höherer Temperatur gebracht. Als solches dienten zunächst schmelzende Toluol, Aethylalkohol und Buthylalkohol,

dann Wasser und kochende Salzlösung und für hohe Temperaturen geschmolzenes Blei. In den ersten Fällen konnte man die Kugel dauernd mit dem Auge verfolgen. Im letzten Falle mußte man sich auf das Ohr verlassen. (In den Fällen, wo die Kugel gesprungen ist, hörte man einen starken Knall.) Hinterher konnte dann die abgekühlte Kugel untersucht werden. Es ist zu bemerken, daß jede ungleichmäßige Erwärmung und einigermaßen rasche Abkühlung Zugspannungen an der Oberfläche hervorrufen, die die Kugel sofort zum Springen bringen. Es mußte daher die größte Sorgfalt verwendet werden, um derartige Spannungen zu vermeiden.

Das Ergebnis war, daß die Kugel, aus flüssiger Luft in kochende konzentrierte Salzlösung gebracht, nicht springt, wenn der Versuch vorsichtig genug ausgeführt wird. Das gibt eine Temperaturdifferenz von rund 280° und einen allseitigen Zug von 2500 Atm. oder 25 kg/mm².

In geschmolzenes Blei von etwa 600° C gebracht, schien die Kugel auch noch nicht zu springen, denn man hörte keinen Knall, der dagegen sofort entstand, als die heiße Kugel aus der Schmelze herausgenommen wurde. Man hörte dann eine Reihe von Knallen, und die Kugel zeigte sich auch hinterher als von Rissen und Spalten durchzogen. Ließ man dagegen die Kugel in dem Blei abkühlen und untersuchte sie dann, indem das Blei und die Steinsalzkugel durchgesägt wurden, so sah man in der Mitte der Kugel keinen Spalt. Ein Spalt in der Nähe der Oberfläche, der ein kleines Segment abtrennte, schien beim Einspannen des Klotzes entstanden zu sein. Würde man annehmen, daß auch in diesem Falle bei einer Temperaturdifferenz von etwa 800° die Festigkeit des Steinsalzes noch nicht überwunden wurde, so würde man behaupten können, daß die experimentell festgestellte Zugfestigkeit von Steinsalz größer ist als 7000 Atm. oder 70 kg/mm². Merkwürdig ist, daß bei dem umgekehrten Gang der Temperaturen, d. h. bei der Übertragung der Kugel von höheren Temperaturen in ein Medium mit niedriegerer Temperatur, das Zerspringen oft schon bei einigen Graden Temperaturdifferenz stattfindet. Das zeigt klar die schädliche Wirkung der Oberflächenritzen, durch welche wir schon früher die praktische geringe Größe der Festigkeit des Steinsalzes erklärten.

Vergleicht man die oben gegebenen Zahlen einerseits mit der gewöhnlichen Zerreißfestigkeit des trockenen Steinsalzes 0,4 kg/mm², andererseits mit der theoretischen Kohäsionsfestigkeit von etwa 200 kg/mm², so sieht man, daß das Kugelexperiment entschieden zugunsten der Theorie spricht und unsere frühere Behauptung bestätigt.

Zusammenfassung. Kugeln aus Steinsalz, die auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt waren, wurden plötzlich in ein Bad von + 100° C und 600° C gebracht. Die Rechnung von G. Grünberg zeigt, daß dabei im ersten Falle im Mittelpunkt der Kugel ein allseitiger Zug von 2500 Atm., im zweiten von 7000 Atm., entsteht. Im ersten Falle kann man mit Bestimmtheit, im zweiten mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß die Kugel nicht gesprungen ist. Es folgt daraus, daß die Festigkeit vom Steinsalz jedenfalls größer als 25 kg/mm² und höchstwahrscheinlich 70 kg/mm² ist, d. h. von der Größenordnung der theoretischen Kohäsionsfestigkeit.

Leningrad, Phys.-Techn. Laboratorium.

Die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten.

Von **A. Joffé** und **E. Zechnowitzer** in Leningrad.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1925.)

Es wird gezeigt, daß die durch plastische Deformation hervorgerufene Zertrümmerung des Kristallgitters eines chemisch reinen NaCl-Einkristalls keine Änderung der Leitfähigkeit zur Folge hat, solange nicht neue freie Oberflächen entstehen.

Wir sehen die elektrische Leitfähigkeit in heteropolaren Kristallen als Folge einer thermischen Dissoziation des Ionengitters an. Ein gewisser Bruchteil der Ionen hat sich durch Temperaturbewegung so weit von seiner Gleichgewichtslage entfernt, daß er nicht mehr zurückkehrt und im Kristall diffundiert oder vom elektrischen Felde mitgenommen wird. Demgegenüber ist besonders von Hevesy eine Vorstellung vertreten worden, nach der die Dissoziation wesentlich durch schlechte Stellen des Kristallgitters durch seine „Auflockerung" bedingt ist. Als Grund für diese Anschaunng werden Versuche angegeben, die in einem Kristallaggregat eine viel größere Leitfähigkeit feststellen als in einem regelrecht gebildeten Einkristall.

Sieht man die Versuche vom rein experimentellen Standpunkt aus an, so sind sie nicht überzeugend genug, um als Grundlage für die Entscheidung einer prinzipiellen Frage über die Art der thermischen Dissoziation eines Kristallgitters zu dienen.

Der große Einfluß der Beimischungen läßt aus dem Vergleich des Kalkspats mit Marmor keinen Schluß auf die Bedeutung der kristallinischen Struktur ziehen. Ebenso sind aus einer Schmelze und aus Wasserlösung erhaltene Stoffe nicht zu vergleichen. Bei Schwefel macht der Polymorphismus und der Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit jeden Schluß unsicher.

So war es wünschenswert, die Frage noch einmal an einem einwandfreien Fall zu prüfen[1]). Die plastische Deformation gibt uns die Möglichkeit, einen Einkristall in ein zusammenhängendes Aggregat zu verwandeln, ohne daß dabei irgendwelche chemische Änderungen eintreten. Die Art der durch plastische Deformation hervorgerufenen Zertrümmerung wurde von einem von uns röntgenographisch untersucht[2]).

---

[1]) Die unten beschriebenen Versuche sind von E. Zechnowitzer ausgeführt.

[2]) A. Joffé und M. Kirpitschewa, Phil. Mag. **43**, 204, 1921.

Als Material wählten wir zunächst Steinsalz, dessen elastisches und elektrisches Verhalten genau untersucht worden ist. Da das natürliche Steinsalz bei hohen Temperaturen seine Leitfähigkeit im Laufe der Zeit ändert, wurde für die definitiven Versuche künstliches aus reinsten Kahlbaum- und Merckpräparaten aus der Schmelze im Platintiegel auskristallisiertes Steinsalz verwendet.

Das mit Platinschichten versehene Steinsalzpräparat wurde in einem Druckapparat in einen elektrischen Ofen gebracht und langsam belastet. Von Zeit zu Zeit wurde bei derselben Potentialdifferenz die Stromstärke mit einem Einthovengalvanometer gemessen und gleich darauf der Kristall wieder kurzgeschlossen. Der Versuch dauerte so lange, bis der Kristall stark deformiert war.

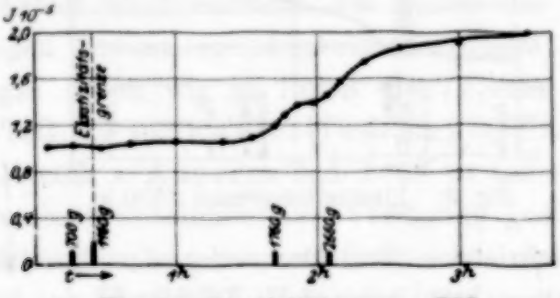


Fig. 1. Elastizitätsgrenze 760 g.

In der Fig. 1 ist ein Versuch aufgetragen, der bei einer Temperatur von $530^0 \pm 1$ vorgenommen wurde. Die angelegte Spannung V betrug 50 Volt; die Dicke des Präparats am Anfang $d_1 = 2{,}9$ mm, am Ende $d_2 = 2{,}0$ mm. Der rechteckige Querschnitt war am Anfang $w_1 = 2{,}5 \cdot 1{,}9 = 4{,}75$ mm², am Ende $w_2 = 3{,}0 \cdot 2{,}4 = 7{,}2$ mm²; die Stromstärke am Anfang $J_1 = 0{,}96 \cdot 10^{-5}$ Amp.; am Ende $J_2 = 1{,}96 \cdot 10^{-5}$ Amp. Folglich betrug die spezifische Leitfähigkeit am Anfang $\sigma_1 = 1{,}18 \cdot 10^{-7}$, am Ende nach der stattgefundenen plastischen Deformation $\sigma_2 = 1{,}09 \cdot 10^{-7}$.

Das nach dem Versuch aufgenommene Röntgendiagramm hat eine weitgehende Zertrümmerung des Gitters gezeigt. Unter dem Mikroskop sah man auch eine Reihe winziger Kristalle. In der Fig. 1, wo die Zeit als Abszisse, die Stromstärken als Ordinaten eingetragen sind, ist auch die Belastung an bestimmten Zeitmomenten und die aus anderen Versuchen bekannte Elastizitätsgrenze aufgetragen.

Fig. 2 gibt den Gang eines anderen Versuches bei 597 ± 1^0 C wieder. Hier war $V = 30$ Volt; $d_1 = 2{,}8$ mm; $d_2 = 2{,}5$ mm; $w_1 = 3{,}1 \cdot 4{,}1 = 12{,}7$ mm²; $w_2 = 3{,}2 \cdot 4{,}5 = 14{,}3$ mm²; $J_1 = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$ Amp., $J_2 = 6{,}8 \cdot 10^{-5}$. Daraus folgt für die Anfangsleitfähigkeit $\sigma_1 = 3{,}90 \cdot 10^{-7}$,

für die Endleitfähigkeit $\sigma_2 = 3{,}96 \cdot 10^{-7}$. Die Fließgeschwindigkeit nach der Überschreitung der Elastizitätsgrenze war in diesem Falle dank der höheren Temperatur bedeutend größer, was sich auch an dem steileren Anstieg der Stromstärke nach der Elastizitätsgrenze zeigt.

Im übrigen zeigen beide Kurven und alle Messungsresultate übereinstimmend, daß der mit einer plastischen Deformation verbundene Übergang aus einem Einkristall in einen Polykristall von keiner Änderung der elektrischen Leitfähigkeit begleitet ist. Vier andere ähnliche Versuche haben zu demselben Resultat geführt.

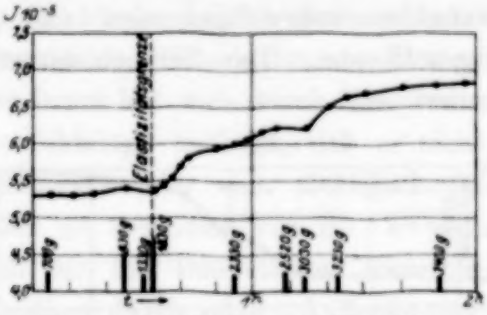


Fig. 2. Elastizitätsgrenze 1520 g.

Die hier beschriebene Zertrümmerung des Kristallgitters durch plastische Deformation läßt keine freie Oberfläche im Innern des Kristalls entstehen. Dagegen konnte jedesmal, wo neue Flächen durch Sprünge entstanden, eine deutliche und plötzliche Stromvergrößerung beobachtet werden, die dann teilweise zurückging. Es wäre also möglich, daß die große Leitfähigkeit des gepreßten Kristallpulvers oder eines aus der Schmelze entstandenen Kristallaggregats auf die Oberflächenleitung an den Kristallkörnern zurückzuführen ist. Eine „Auflockerung" des Kristallgitters allein ist nicht imstande, die Leitung zu verbessern.

Zusammenfassung. Der Vergleich der Leitfähigkeit eines Steinsalz-Einkristalls mit dem aus demselben durch plastische Deformation erhaltenen Kristallaggregat führt zu dem Ergebnis, daß die elektrische Leitfähigkeit eines chemisch reinen Kristalls nicht geändert wird, solange nicht neue freie Oberflächen entstehen. Die durch den mikrokristallinen Bau bedingte „Auflockerung" des Kristalls allein hat auf die Leitfähigkeit keinen Einfluß. Es steht somit nichts im Wege, die Leitung der heteropolaren Kristalle durch normale Dissoziation zu erklären.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Über das Bogenspektrum des Palladiums.

Von **K. Bechert** (zurzeit in Madrid) und **M. A. Catalán** in Madrid.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1925.)

Das Pd-Bogenspektrum hat ungerade Vielfachheiten: Triplett- und Singuletterme werden sichergestellt. Der Grundterm ist ein Singulett-S-Term mit $j = 0$. Pd-Konfiguration vermutlich stabiler als die von Ni und Pt. Versuch einer Zuordnung von Azimutalquanten zu den Termen. Grundterm von Pd^+ wahrscheinlich ^2D. Vergleich der Eisenreihe mit der Palladiumreihe; Grundterme bei chemischen Analogen nicht immer gleich. Versuch einer Erklärung der Grundterme der Pd-Reihe. Magnetonenkurve.

In dieser Arbeit wird versucht, die Linien des Palladiums nach ihrer niveaumäßigen Zusammengehörigkeit zu ordnen [1]).

An Messungen haben wir im Roten die Tabellen von Meggers [2]) und im übrigen Teil die von Kayser [3]) und Exner-Haschek [4]) benutzt. Von Seiten der Herren v. Angerer und Joos ist uns eine Photographie der Wasserfunkenabsorptionslinien zur Verfügung gestellt worden, die uns wertvolle Aufschlüsse gegeben hat; desgleichen sind die Absorptionslinientabellen, die uns Herr W. F. Meggers überlassen hat, von großem Nutzen gewesen. Auffällige Differenzengruppen im Pd-Spektrum hat H. Kayser [5]) bereits 1897 gefunden, sie sind von Paulson [6]) vervollständigt worden. Zeemaneffektmessungen von Pd-Linien hat Purvis [7]) veröffentlicht. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit gibt C. S. Beals [8]) den Zeemaneffekt einer Reihe von Linien und versucht aus den Aufspaltungen auf die l-Werte zu schließen.

Tabelle 1 zeigt die bisher gefundenen Energiestufen des Pd. Die Niveaus von $^1S_0$ bis μ_1 sind im wesentlichen schon seit Paulsons Arbeiten bekannt. Da wir die absoluten Termwerte nicht kennen, haben wir dem tiefsten Niveau $^1S_0$ den Wert $0\,cm^{-1}$ gegeben und die anderen Niveaus

---

[1]) Gemäß einer zwischen dem Institut für theoretische Physik München, dem Laboratorio de Investigaciones fisicas Madrid und dem Bureau of Standards Washington geschlossenen Übereinkunft haben wir die Untersuchung des Pd unternommen.

[2]) W. F. Meggers, Scient. Pap. Bur. Stand. **20**, 19, 1925, Nr. 499.

[3]) H. Kayser, Handbuch, Bd. VI.

[4]) Exner-Haschek, Spektren der Elemente bei normalem Druck, Leipzig 1911.

[5]) H. Kayser, Kgl. Akad. Wiss. Berlin 1897.

[6]) Paulson, Phil. Mag. **29**, 154, 1915.

[7]) Purvis, Proc. Cambridge Phil. Soc. **13**, 326, 1906.

[8]) C. S. Beals, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 369, 1925, Nr. 750.

Tabelle 1. Energieniveaus des Pd-Bogenspektrums.

Terme	Termwert cm⁻¹	Differenzen	Aufspaltungen	Terme	Termwert cm⁻¹	Differenzen	Aufspaltungen
$^1S_0$ . .	0,0			e_2 . .	52 487,81	151,41	
		6 564,0				2086,38	
$^3D_3$ . .	6 564,0		1190,9	f_1 . .	54 574,19		
		1 190,9				237,27	
$^3D_2$ . .	7 754,9		2338,9	g_4 . .	54 811,46		
		2 338,9				9,28	
$^3D_1$ . .	10 093,8			h_2 . .	54 820,74		
		1 627,9				2,06	
$^1D_2$ . .	11 721,7			i_1 . .	54 822,80		
		13 379,5				3,30	
$^1G_4$? .	25 101,2			k_1 . .	54 826,10		
		8 967,7				121,73	
$\alpha_2(^3P_2)$	34 068,86			l_3 . .	54 947,83		
		1 382,4				50,79	
β_3 . .	35 451,3			m_2 . .	54 998,62		
		476,5				13,68	
γ_4 . .	35 927,8		2111,6	n_3 . .	55 012,30		
		252,7				12,97	
$\delta_1(^3P_1)$	36 180,5			o_4 . .	55 025,27		
		795,3				347,95	
ε_2 . .	36 975,8		1907,6	p_0 . .	55 373,22		
		417,8				795,17	
ζ_3 . .	37 393,6			$b'_{3,2}$.	56 168,39		
		694,4				1970,05	
$\eta_0(^3P_0)$	38 088,0			q_2 . .	58 138,44		
		723,6				56,94	
ϑ_2 . .	38 811,6			r_1 . .	58 195,38		
		1 046,4				153,64	
ι_3 . .	39 858,0			s_3 . .	58 349,02		
		510,5				38,73	
$\varkappa_1$ . .	40 368,5			t_4 . .	58 387,75		
		402,8				20,43	
λ_3 . .	40 771,3			u_1 . .	58 408,18		
		67,4				40,51	
μ_1 . .	40 838,7			v_2 . .	58 448,69		
		7 965,6				107,20	
a_3 . .	48 804,23			w_2 . .	58 555,89		
		215,32				5,91	
b_2 . .	49 019,55			$x_{2,3}$.	58 561,80		
		514,00				119,43	
$c_{2,1}$.	49 533,55			y_0 . .	58 681,23		
		1 376,6				2921,51	
$\nu_{3,2}$.	50 910,2			z_1 . .	61 602,74		
		374,8				35,69	
ξ_2 . .	51 285,0			a'_2 . .	61 638,43		
		1 051,4					
d_1 . .	52 336,40						

auf dieses Normalniveau bezogen. In der Tabelle bedeutet also der Term mit dem größten (relativen) Zahlwert (a'_2) das höchste Niveau, das wir fanden. Zur Bezeichnung der Terme wenden wir in dieser Arbeit die von Russell und Saunders[1]) vorgeschlagene Schreibweise an, soweit es möglich ist, d. h. soweit wir die l-Werte und die Multiplizität der Niveaus als sicher festgestellt ansehen können. Die mittlere Termgruppe ist mit kleinen griechischen Lettern und die höchste Termgruppe mit kleinen lateinischen Lettern bezeichnet[2]); der untere Index bedeutet wie vorher die innere Quantenzahl. Wo zwei j-Werte angegeben sind, sind beide gemäß den vorhandenen Kombinationen möglich. Die Zahlen in der dritten Spalte sind die Differenzen zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Werten der übrigen Niveaus; die Aufspaltungen der sicheren Terme finden sich in Spalte 4.

[1]) Russell-Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 64, 1925. Der Index links oben zeigt die Multiplizität an, der untere Index ist Sommerfelds innere Quantenzahl.

[2]) Um Mißverständnissen vorzubeugen, merken wir ausdrücklich an, daß bei der höchsten Niveaugruppe (a bis a'), da wir ja bekannte Terme mit großen lateinischen Buchstaben schreiben, die Bezeichnung d, f, g, ... durchaus keine Aussage über l-Werte enthält, sondern lediglich eine Numerierung darstellt.

Die gefundenen Multiplizitäten sind ungerade, wie in Analogie zum Nickel zu erwarten war: Pd besitzt Singulett- und Tripletterme; ob Quintetterme vorhanden sind, konnten wir nicht entscheiden.

Das höchste Niveau, das wir nachweisen können, liegt bei rund 62000 cm^{-1}, das sind etwa 10000 cm^{-1} mehr als der höchste Ni-Term Relativwert besitzt[1]); Pd hat demnach wahrscheinlich eine um ungefähr 1 Volt größere Ionisationsspannung als Ni.

Wie man schon an den wenigen sicher zusammengehörigen Termen erkennt, gilt die Intervallregel für Palladium ebensowenig wie für Nickel[2]): wir finden bei ^3D das Verhältnis 3 : 5,9 an Stelle von 3 : 2 und bei ^3P das Verhältnis 2 : 1,9 an Stelle von 2 : 1.

Die Aufspaltungen selbst sind beträchtlich; wir erwarten über die gefundenen Werte hinaus Differenzen bis zu 3000 cm^{-1}. Ebenso wie die bisher untersuchten Spektren der Fe- und Pd-Gruppe, wird auch Pd nur verkehrte Terme haben; ^3D und ^3P bestätigen dies.

Wir haben als Grundterm des Pd-Spektrums einen Singulett-S-Term gefunden, müssen also schließen, daß das Palladium im Dampfzustand diamagnetisch ist. Der Stern-Gerlach-Effekt des Pd darf demnach nur einen unabgelenkten Streifen zeigen.

In Tabelle 2 und 3 sind die Intensitäten aller eingeordneten Pd-Linien angegeben, und zwar in folgender Weise: Zahlen ohne Klammern bezeichnen Meggers'[3]) Intensitätsangaben, Werte in Klammern sind Exner-Haschek's[4]) Intensitäten; wir haben sie vom Ende der Meggersschen Tabelle an benutzt; kursiv gedruckte Zahlen bedeuten Absorptionsintensitäten, ebenfalls nach Meggers. Am Rande oben und rechts stehen die kombinierenden Terme mit den Differenzen.

Man sieht, daß nur die Kombinationen mit ^1S, ^3D, ^1D absorbiert werden; die Niveaus $^3D_3$, $^3D_1$ und $^1D_2$ zeigen bereits „penultimate lines" (Meggers); Linien die von ^1G? ausgehen, kommen nicht mehr in Absorption, wie wir es nach unserer Termordnung auch erwarten müssen, denn ^1G? liegt weit (25100 cm^{-1}) über dem Grundterm. Auf der uns von den Herren v. Angerer und Joos zur Verfügung gestellten Photographie erscheinen die drei von ^1S ausgehenden Linien als breite Ab-

---

[1]) Vgl. K. Bechert und L. A. Sommer, Ann. d. Phys. **77**, 354, 1925. Das gleiche gilt auch für die einander offenbar entsprechenden Terme $\bar{p}^1$ des Ni und ^3P (α, δ, η) des Pd; der Pd-Term liegt etwa 5000 cm^{-1} höher (vgl. auch unten!).

[2]) Die Festlegung der j-Werte wird weiter unten besprochen werden.

[3]) W. F. Meggers, l. c.

[4]) Exner und Haschek, l. c.

Tabelle 2. Übersicht über die Intensitäten. I.

Differenz			13379,5			1627,9			2338,9			1190,9			6564,0				Differenz
Bezeichnung	$^1G_4$?			$^1D_2$			$^3D_1$			$^3D_2$			$^3D_3$			$^1S_0$		Bezeichnung	
	+	+		(15)	—		(5)	—		(10)	*3 p*		(*200 R*)	*200*		—	—	α_2	1382,4
	+	+		(20)	*3 p*		—	—		(100 *R*)	*100*		(50 *R*)	*75*		—	—	β_3	476,5
	1	—		—	—		—	—		—	—		(100 *R*)	*200*		—	—	γ_4	252,7
	—	—		(10)	—		(10)	*3 p*		(100 *R*)	*60*		—	—		(15 *R*)	*30*	δ_1	795,3
	—	—		(20)	*2 p*		(15)	*4 p*		(50 *R*)	*100*		(10)	*5*		—	—	ε_2	417,8
	6	—		(20)	*5 p*		—	—		(30 *R*)	*40*		(100 *R*)	*100*		—	—	ζ_3	694,4
	—	—		—	—		(20 *R*)	*25*		—	—		—	—		—	—	η_0	723,6
	—	—		(20 *R*)	*10 p*		(50 *R*)	*60*		(3)	—		*c*	—		—	—	ϑ_2	1046,4
	12	—		(50 *R*)	*50*		—	—		(30)	*30*		(10)	*10*		—	—	ι_3	510,5
	—	—		(15)	*20*		(30 *R*)	*40*		(20)	*10*		—	—		(8 *R*)	*75*	$\varkappa_1$	402,8
	—	—		(20 *R*)	*50*		(30)	*30*		(20)	*20*		(10)	*10*		—	—	λ_2	67,4
	—	—		(20 *R*)	*40*		(30)	*20*		(3)	—		—	—		(8 *R*)	*100*	μ_1	10071,5
	—	—		(1)	—		—	—		(1)	—		(1)	*20*		+	+	$\nu_{3,2}$	374,8
	—	—		*c*	—		(2)	—		(3)	*5*		(1)	—		+	+	ξ_2	

+ = außerhalb des Meßbereiches, *c* = berechnet, *p* = penultimate line (Meggers).

Tabelle 3. Übersicht über die Intensitäten. II.

Differenz	67,4	402,8	510,5	1046,4		723,6	694,4	417,8	795,3	252,7	476,5	1382,4		Differenz
Bezeichnung	μ_1	λ_2	$\varkappa_1$	ι_3	ϑ_2	η_0	ζ_3	ι_2	δ_1	γ_4	β_3	α_2	Bezeichnung	
+	+	+	+	+	+	2	0	—	12	7*	50	a_3	215,32
+	+	+	+	+	—	2	5	7	—	15	3	b_2	514,00
+	+	+	+	+	—	—	4	7*	—	—	0	$c_{2,1}$	2802,85
1	1	2	—	8	8	—	6	6	—	—	1	d_1	151,41
2	2	c	7	5	—	4	2	8	—	2	4	e_2	2086,38
2	2	3	—	1	1	—	1	7	—	—	c	f_1	237,27
—	—	—	2	—	—	7	—	—	7	40	—	g_4	9,28
c	3	2	3	1	—	12	2	4	—	5	30	h_2	2,06
6	c	9	—	2	0	—	8	15	—	—	9	i_1	3,30
c	c	$2h$	—	c	c	—	$2h$	$2hv$	—	—	1	k_1	121,73
—	2	—	4	2	—	20	3	—	10	7	20	l_3	50,79
5	1	8	1	5	—	c	20	12	—	8	4	m_2	13,68
—	c	—	1	5	—	3	30	—	2	15	c	n_3	12,97
—	—	—	3	—	—	30	—	—	20	1	—	o_4	347,95
2	—	4	—	—	—	—	c	—	—	—	—	p_0	795,17
—	c	—	0	4*	—	c	10	—	—	c	c	$b'_{3,2}$	1970,05
1	c	c	c	c	—	2	6*	4	—	(4)	c	q_2	56,94
4*	4	7	—	0	9	—	c	10	—	—	c	r_1	153,64
—	3	—	5	20	—	c	c	—	c	c	c	s_3	38,73
—	—	—	25	—	—	3	—	—	c	(1 u)	c	t_4	20,43
8	3	1	—	3	8	—	0	3	—	—	c	u_1	40,51
1	10	9	3	c	—	c	c	c	—	c	c	v_2	107,20
8	3	6	2	10	—	6*	3	c	—	c	c	w_2	5,91
—	12	—	10	c	—	1	2,h	—	—	c	c	$x_{2,3}$	119,43
4	—	2	—	—	—	—	—	(3)	—	—	—	y_0	2921,51
1	1	2	—	(2)	(1)	—	c	c	—	—	c	z^1	35,69
1	2	1	4	(1 u)	—	c	c	c	—	c	c	a'_2	

+ = außerhalb des Meßbereiches, c = berechnet, * doppelt eingeordnet.

sorptionsstreifen, ein deutlicher Beweis, daß ^1S ein sehr tiefliegendes Niveau sein muß.

Was die inneren Quantenzahlen angeht, so stimmt unsere Anordnung vollkommen mit der von Beals[1]) angegebenen überein. Wir können die j-Werte zudem in Tabelle 3 nachprüfen: Verbotene Linien sind in den Messungen nicht enthalten. Dem Absolutwert nach sind die inneren Quanten durch das dreimalige Ausfallen von $0 \rightarrow 0$ festgelegt; vor allem sollte die Kombination $^1S\,\eta$ ν_{vac} 38088,0 λ_{int} 2624,72 eine starke Bogenlinie geben, die zudem absorbiert werden müßte; in der Nähe der berechneten Linie liegt eine schwache Funkenlinie λ_{int} 2624,76 (1). Eine Bestätigung der Absolutwerte darf man wohl darin erblicken, daß die starken Linien im allgemeinen bei Übergängen zwischen hohen inneren

[1]) C. S. Beals, l. c.

Quanten auftreten (vgl. besonders Tabelle 3). Die Kombinationen der Niveaus ν und ξ sind in Tabelle 3 weggelassen worden, weil sie bis auf drei Linien außerhalb des bisher ausgemessenen Spektralbereichs liegen; die drei erwähnten Linien haben wir nicht gefunden.

Die Entscheidung über die l-Werte der Niveaus bietet ziemliche Schwierigkeiten. Daß ^1S ein einzelnes Niveau ist, läßt sich unschwer aus seiner Lage im Termschema und aus dem Absorptionsspektrum ersehen; ebenso konnten wir ^3D und ^1D sicherstellen. Was ^1G betrifft, so halten wir unsere Deutung für wahrscheinlich richtig; es dürfte nicht leicht sein, in der Nähe von ^1G aus den vorhandenen Messungen weitere Niveaus zu finden, wie ein Vergleich der Tabelle der eingeordneten Linien (vgl. Tabelle 4) mit Meggers' [1]) Wellenlängenverzeichnis lehrt. In der Deutung von α, δ und η stimmen wir mit Beals überein, die drei Niveaus bilden wohl sicher einen ^3P-Term. Über die Anordnungen der anderen Energiestufen können wir nur Vermutungen äußern, Vermutungen, die sich auf Intensitätsangaben stützen. Aus den bisher veröffentlichten Zeemaneffekten l-Werte zu erschließen, wagen wir nicht; die Komponentenzahl ist in vielen Fällen zu klein, und die Übereinstimmung zwischen den zwei Meßreihen von Purvis und Beals oft nicht genügend. Wir vermuten, daß γ_4, β_3, ϑ_2 zu einem Triplett-F-Term zusammengehören, dieser Term ist teilweise verkehrt und entspricht offenbar dem Term $f^{1\,a}$ des Nickels [2]). Die Niveaus g_4 und s_3 sehen wie Teilniveaus eines ^3G-Terms aus; dem Multiplett $(\gamma_4, \beta_3, \vartheta_2) - {}^3G$ fehlt bei dieser Auslegung nur noch die Hauptlinie $\gamma_4 - {}^3G_5$, sie muß eine Intensität > 40 haben, wie die Linie $\beta_3 - g_4$ $(= {}^3G_4)$ zeigt; es gibt in der Tat in dem fraglichen Spektralbereich eine und nur eine Linie von der geforderten Stärke, λ_{int} 5295,61 ν_{vac} 18878,32, Intensität 50, so daß wir für $^3G_5$ den Wert 54806,3 cm^{-1} erhalten. Die Intensitäten der anderen Linien dieses hypothetischen Multipletts stehen im Einklang mit unserer Deutung: Die Satelliten sind sehr viel schwächer als die Hauptlinien. Dennoch haben wir weder die Linie λ 5295,61 noch den Term 54806,3 in unsere Tabellen aufgenommen, da uns die Möglichkeit fehlt, den Term ganz sicherzustellen. Zur Bestätigung von $^3G_5$ könnte nur eine Kombination mit einem Niveau der mittleren Gruppe herangezogen werden, das mindestens $j = 4$ haben müßte; außer γ_4, das wir soeben benutzt haben, konnten wir kein derartiges Niveau finden. Einige von den übrigen Niveaus scheinen anderen Multiplizitäten als dem Triplettsystem anzu-

[1]) Meggers, l. c.

[2]) Vgl. K. Bechert und L. A. Sommer, l. c.

gehören; dadurch erklärt sich zwanglos das Fehlen gewisser erwarteter Linien. Besonders auffällig ist das Verhalten der Kombinationen von k_1; drei dieser Linien sind gleichermaßen unscharf und schwach (h = hazy, Meggers), auch die vierte Linie hat nur geringe Intensität. Möglicherweise haben wir in k_1 ein Teilniveau eines Quintetterms vor uns.

Vier Absorptionslinien haben wir noch nicht einordnen können, nämlich $\lambda\ \lambda_{int}$ 2226,6, 2231,61, 2360,53, 2489,00[1]). Sie werden wahrscheinlich zu Niveaus in der Nähe von ν, ξ gehören.

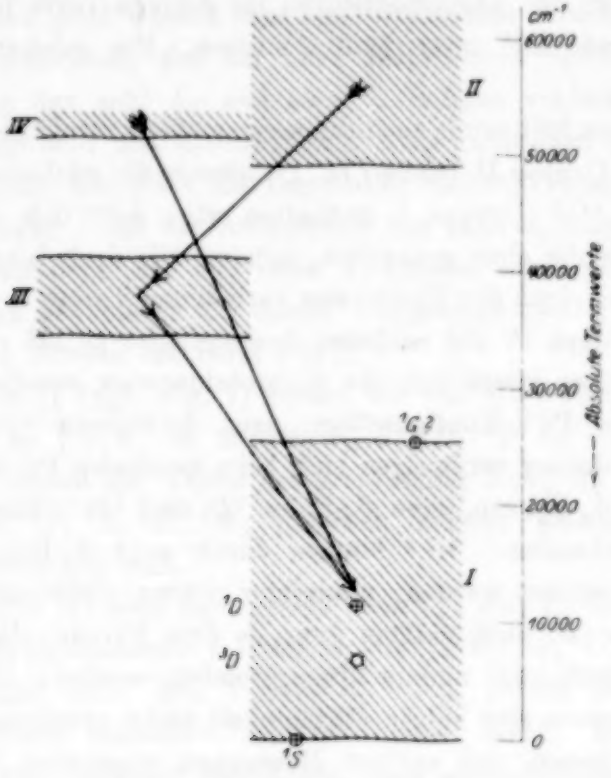


Fig. 1.
Niveauschema.

Im Niveauschema versuchen wir einen möglichst klaren Überblick über den Bau des Pd-Spektrums zu geben. Da wir für die meisten Energiestufen l-Werte nicht angeben können, haben wir uns darauf beschränkt, jeweils die obere und untere Grenze der einzelnen Termgruppen durch horizontale Geraden zu markieren; es war nicht möglich, in dem benutzten kleinen Maßstab alle Niveaus getrennt einzuzeichnen, deshalb

[1]) Bei λ 2489,00 dürfte wohl ein Druckfehler in Meggers' Tabellen unterlaufen sein, denn nach den übereinstimmenden Angaben von Kayser und Exner-Haschek berechnet sich die Wellenlänge dieser Linie im internationalen System zu λ 2488,92.

ist das ganze von Termen eingenommene Gebiet schraffiert worden; nur in der untersten Gruppe sind die einzelnen Terme hervorgehoben. Durch die Zweiteilung des Schemas haben wir die Niveaus, die miteinander Kombinationen geben, voneinander getrennt; mit anderen Worten: Die Terme links kombinieren mit denen rechts und umgekehrt, jedoch gehen weder die Terme links unter sich noch diejenigen rechts unter sich Kombinationen ein. (Die Pfeile in der Figur sollen das eben Gesagte noch anschaulicher machen.) Im Sinne Heisenbergs[1]) bedeutet dies, daß sich die Summen der Azimutalquanten für je einen Term links und rechts um eine ungerade Zahl unterscheiden müssen. Nur solche Kombinationen sind erlaubt.

Das Schema läßt somit auch die serienmäßige Struktur des Spektrums erkennen: In Gruppe II (siehe Fig. 1) müssen die nächsten Serienglieder zu ^1S, ^3D, ^1D, ^1G? (Gruppe I) enthalten sein; natürlich umfaßt II noch mehr Terme als die eben genannten, müssen wir doch hier auch die in I wegen der Äquivalenz der Elektronen verbotenen Terme erwarten. Analog hat man in Gruppe IV die nächsten Serienglieder zu III zu suchen. Für einige der Niveaus lassen sich die Azimutalquanten zweifelsfrei angeben. Wir setzen die Pd^+-Konfiguration: neun 4_3-Bahnen ^2D als besonders stabil voraus; daraus verzweigen sich beim neutralen Pd zehn 4_3-Bahnen ^1S bzw. neun 4_3-Bahnen, eine 5_1-Bahn ^3D und ^1D. Diese Terme sind tatsächlich vorhanden. ^1G? könnte durch acht 4_3-Bahnen und zwei 5_1-Bahnen ^1G erklärt werden; plausibler wären vielleicht acht 4_3- und zwei 5_1-Bahnen ^3F, doch müßten dann zu dem Niveau, das wir ^1G? genannt haben, noch zwei andere hinzugefunden werden; die vorliegenden Messungen scheinen eine solche Möglichkeit nicht zuzulassen, es ist aber nicht ausgeschlossen, daß spätere Messungen zugunsten ^3F entscheiden könnten.

Der Term ^1S mit zehn 4_3-Bahnen ist der tiefste des ganzen Spektrums; Palladium scheint demnach im unangeregten Zustand eine abgeschlossene Schale zu haben (N_3). Grimm und Sommerfeld[2]) weisen darauf hin, daß das Auftreten von $j = 0$ in der Grundbahn des Pd wahrscheinlich mit der Valenzbetätigung des Ag zusammenhängt. Vergleicht man nämlich die Wertigkeiten von Cu, Ag, Au miteinander, so sieht man, daß nur Ag exklusiv einwertig ist. Nehmen wir nun an, daß wir von der Konfiguration des Ag^+ auf die von Pd mit einiger Sicherheit schließen

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925.
[2]) H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. (im Erscheinen).

können, so müssen wir vermuten, daß die gewöhnliche Pd-Konfiguration besonders widerstandsfähig ist, daß also Pd wahrscheinlich eine abgeschlossene Schale besitzt. Cu und Au dagegen zeigen höhere Valenzen; im Einklang damit steht — wenn wir so sagen dürfen — der Befund, daß weder Ni noch Pt[1]) $j = 0$ in der Grundbahn aufweisen. Auch der Vergleich analoger Terme im Ni-, Pd- und Pt-Spektrum stimmt gut mit dem vorigen überein: Die Pd-Terme liegen höher als die anderen (bezogen auf gleiches Grundniveau).

Wir wollen jetzt wieder zum Pd-Termschema zurückkehren. Es ist wohl kaum zweifelhaft, daß der oben besprochene ^1G?-Term nur durch die Anordnung der acht 4_3- und zwei 5_1-Bahnen erklärt werden kann, wenn man nicht sehr unwahrscheinliche Konfigurationen zu Hilfe nehmen will; vergleichen wir jetzt die Lage aller tiefsten Terme, so scheint es uns bemerkenswert, daß die Anordnung von zehn 4_3-Bahnen den Grundterm stellt, daß dann die aus neun 4_3-Bahnen hervorgehenden Niveaus folgen, und daß als letztes das durch Wegnehmen zweier Elektronen aus N_3 entstandene Niveau erscheint (^1G?).

In Gruppe II (vgl. Fig. 1) haben wir vor allen Dingen die höheren Serienglieder zu 10.4_3 ^1S und 9.4_3, 5_1 ^3D, ^1D zu erwarten; an die Stelle von ^1S treten die Terme der Anordnung 9.4_3, 5_3, nämlich ^3S, $^3\overline{P}$, ^3D, $^3\overline{F}$, ^3G, ^1S, $^1\overline{P}$, ^1D, $^1\overline{F}$, ^1G; daneben müssen jedesmal ^3D und ^1D $(9.4_3, 6_1)$ vorhanden sein.

Für Gruppe III sind naturgemäß neun 4_3-, eine 5_2-Bahn anzunehmen; aus diesen Konfigurationen resultieren die Terme ^3P, $^3\overline{D}$, ^3F, ^1P, $^1\overline{D}$, ^1F. In der Tat sind unter den Termen α_2 bis μ_1 gerade die hierdurch geforderten j-Werte enthalten, wie man leicht sieht. Bemerkenswerterweise haben die Verfasser genau die eben angeschriebenen l-Werte für Gruppe III allein aus Intensitäten erschlossen[2]), ohne Heisenbergs Schematismus zu Hilfe zu nehmen; dennoch ist davon abgesehen worden, diese Klassifikation in Tabelle 1 anzugeben, da sie in manchen Fällen den Messungen von Beals widerspricht; wir glauben, daß die Entscheidung nur aus weiteren Zeemaneffektmessungen wird abgelesen werden können.

---

[1]) Eine Arbeit der Verff. über Pt wird demnächst erscheinen.

[2]) Wir fanden: $(\alpha_2, \delta_1, \eta_0) = {}^3P$, $(\gamma_4, \beta_3, \vartheta_2) = {}^3F$ (teilweise verkehrt) $(\zeta_3, \varepsilon_2, \varkappa_1) = {}^3\overline{D}$ (teilweise verkehrt), $\iota_3 = {}^1F$, $\lambda_2 = {}^1\overline{D}$, $\mu_1 = {}^1P$. Auch die oben angeschriebenen Terme von Gruppe II lassen sich zum größten Teil aus Intensitäten festlegen, dabei unterscheiden sich die Interkombinationen deutlich von den gewöhnlichen Kombinationen. Aus denselben Gründen wie oben lassen wir dennoch die Frage der l-Werte offen.

Die zwei Terme von Gruppe IV (ν, ξ) bilden wahrscheinlich den Anfang einer ganzen Reihe von Niveaus, die das nächste Serienglied zu Gruppe III darstellen.

Als Seriengrenzen der meisten Pd-Terme wird man die beiden Niveaus des verkehrten Dublett-D-Terms von Pd^+ anzusehen haben, den wir als Grundterm des Ions erwarten, da ja fast alle Terme von Pd aus Anordnungen mit neun 4_3-Bahnen und einem Leuchtelektron hervorgehen. Eine nähere Untersuchung [1]) für Gruppe II zeigt, daß $^3G_5$, $^3F_4$, $^3D_3$, $^3P_2$, $^3S_1$, $^1G_4$, $^1F_3$, $^1D_2$, $^1P_1$, $^1S_0$ gegen $^2D_3$, also gegen die tiefere Grenze konvergieren, während die übrigen $^3G_4$, $^3G_3$, $^3F_3$, $^3F_2$, $^3D_2$, $^3D_1$, $^3P_1$, $^3P_0$ das höhere Niveau $^2D_2$ als Grenze haben. Bei höheren Seriengliedern müssen sich die Terme demnach im wesentlichen in zwei Scharen teilen. Die bisher gefundenen Niveaus liegen wohl zu tief, als daß sich eine sichere Entscheidung über die l-Werte mit Hilfe der Konvergenzgrenzen treffen ließe; das zuletzt Gesagte gilt um so mehr für Gruppe III und IV, als III das erste Serienglied 9.4_3, 5_2 ist und IV vorerst nur zwei Niveaus enthält.

Das Spektrum als Ganzes betrachtet ist außerordentlich übersichtlich und einfach gebaut. Die Linienzahl des Pd ist wesentlich geringer als die der Analogen Ni und Pt. Ein Vergleich der Aufspaltungen in der Fe- und Pd-Reihe zeigt, daß in beiden Reihen vom Beginn der sogenannten Triaden an die Aufspaltungen stark ansteigen, während im übrigen Teil (K bis Fe, Rb bis Ru) die Zunahme wesentlich geringer ist. Die Terme in der Pd-Triade scheinen ebenso wie die der Fe-Triade verkehrt zu sein.

Dagegen haben die Grundterme der Fe- und Pd-Reihe durchaus nicht immer denselben l-Wert, und die zugehörigen Elektronenanordnungen sind auch nicht immer die gleichen. Wir wollen die Grundterme und die vermutlichen Konfigurationen der zwei Reihen untereinander schreiben [2]) (s. Tabelle S. 459).

---

[1]) Nach Hund, ZS. f. Phys. **34**, 296, 1925.

[2]) Literatur zur Fe-Reihe, vgl. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925. Für die Pd-Reihe: Rb, Sr, Fowler, Report, Paschen-Götze, Seriengesetze; Y und Y^+, W. F. Meggers, Journ. Wash. Acad. **14**, 419, 1924, Nr. 18, und **15**, 207, 1925, Nr. 10; Nb, W. F. Meggers, ebenda **14**, 442, 1924, Nr. 19 (dort ist auch der Grundterm des Zr angegeben); Mo, M. A. Catalán, An. Soc. Esp. **21**, 213, 1923, C. C. Kiess, Bur. Stand. 1923, Nr. 474; Ru, O. Laporte und W. F. Meggers, Science **61**, 635, 1925, und L. A. Sommer, Naturwissenschaften **13**, 840, 1925; Rh, L. A. Sommer, ebenda **13**, Heft 18, 1925.

In der Pd-Reihe nimmt bei Zr die Zahl der 4_3-Elektronen plötzlich um zwei zu, wächst dann regelmäßig an, um schließlich bei Pd sprunghaft in die volle Besetzungszahl von N_3 überzugehen. Doch sind die Übergänge nicht sehr schroff, wie eine nähere Betrachtung zeigt: Bei Y ist die Grundtermkonfiguration des Zr schon vorbereitet. Man sieht das daran, daß bei Y^+ die Konfiguration $2 . 4_3$ den zweittiefsten Term $^3\overline{F}$ liefert. Bei Y selbst läßt sich der Schluß nicht nachprüfen, weil die zum Zr überleitende Konfiguration $2 . 4_3, 5_1$ den Term ^4F sehr tiefliegend gibt und die Lage des Quartettsystems relativ zum Dublettsystem nicht bekannt ist. Umgekehrt glauben wir schließen zu können, daß, gerade weil Zr $3 . 4_3, 5_1$ als Grundterm hat, der Term ^4F von Y relativ nahe an ^2D liegen wird. Hund[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß in der Fe-Reihe die Anordnungen $(n-2) . 3_3, 2 . 4_1$ und $(n-1) . 3_3, 4_1$ jeweils die tiefsten Terme geben; in der Fe-Reihe gibt die Konfiguration $(n-2) . 3_3, 2 . 4_1$ gewöhnlich den Grundterm und $(n-1) . 3_3, 4_1$ stellt dann jedesmal den zweittiefsten Term; umgekehrt sehen wir in der Pd-Reihe die Grundterme oft aus $(n-1) . 4_3, 5_1$ hervorgehen, während $(n-2) . 4_3, 2 . 5_1$ die nächsten tiefen Niveaus liefert. Man wird für Masurium aus den Nachbarelementen auf einen verkehrten ^6D-Term als Grundniveau schließen.

Die Magnetonenkurve der Palladiumreihe zeigt einen wesentlich anderen Verlauf als diejenige der Eisenreihe, da ja die Grundterme chemisch analoger Elemente in den zwei Reihen meist verschieden sind.

	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
l . . .	^2S	^1S	^2D	$^3\overline{F}$	$^4\overline{F}$	^7S	^6S	^5D	$^4\overline{F}$	$^3\overline{F}$
n_k . .	4_1	$2 . 4_1$	$3_3, 2 . 4_1$	$2 . 3_3, 2 . 4_1$	$3 . 3_3, 2 . 4_1$	$5 . 3_3, 4_1$	$5 . 3_3, 2 . 4_1$	$6 . 3_3, 2 . 4_1$	$7 . 3_3, 2 . 4_1$	$8 . 3_3, 2 . 4_1$

	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd
l . . .	^2S	^1S	^2D	$^5\overline{F}$	^6D	^7S	$^6D?$	$^5\overline{F}$	$^4\overline{F}$	^1S
n_k . .	5_1	$2 . 5_1$	$4_3, 2 . 5_1$	$3 . 4_3, 5_1$	$4 . 4_3, 5_1$	$5 . 4_3, 5_1$	$6 . 4_3, 5_1$	$7 . 4_3, 5_1$	$(7 . 4_3, 2 . 5_1)$ oder $8 . 4_3, 5_1$	$10 . 4_3$

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 362, 1925.

Tabelle 4. Magnetische Momente der Fe- und Pd-Reihe.

Fe-Reihe	μ (Bohr)		Pd-Reihe
18 A	(0)	(0)	36 Kr
19 K	1	1	37 Rb
20 Ca	0	0	38 Sr
21 Sc	1,20	1,20	39 Y
22 Ti	1,33	0	40 Zr
23 V	0,60	1,67	41 Nb
24 Cr	6	6	42 Mo
25 Mn	5	(7)	43 Ma
26 Fe	6	7	44 Ru
27 Co	6	6	45 Rh
28 Ni	5	0	46 Pd
29 Cu	1	1	47 Ag
30 Zn	0	0	48 Cd

Spektroskopisch nicht nachgewiesene Werte sind eingeklammert.

Der Wert $\mu = 0$ bei Zr könnte eine abgeschlossene Schale vortäuschen; doch ist hier keineswegs $j = 0$ für den Grundterm, was der Anordnung 4.4_3 entsprechen würde, es wird vielmehr zufällig der magnetische Aufspaltungsfaktor g zu Null.

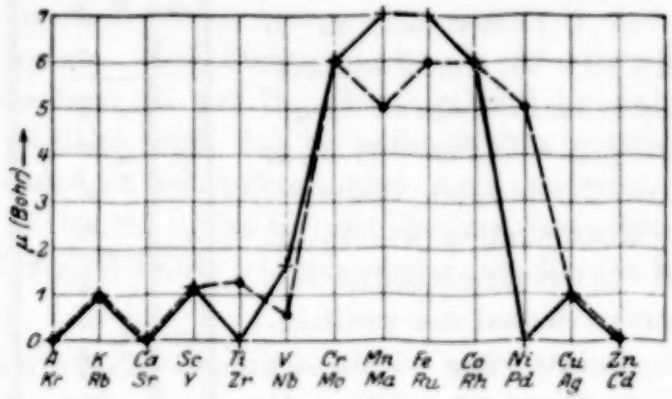


Fig. 2.

● Fe-Reihe – – – + Pd-Reihe ——

Wir fügen ein Verzeichnis der klassifizierten Linien an; es umfaßt 189 Linien, das sind etwas mehr als 50 Proz. der von Exner-Haschek und Meggers veröffentlichten Wellenlängen. In Spalte 1 (Tabelle 5) stehen die Wellenlängen, auf das internationale System umgerechnet. Von λ 2235,30 bis λ 4497,66 sind die Werte von Exner und Haschek und Kayser benutzt worden, von da an bis zum roten Ende die Angaben von Meggers, das gleiche gilt für die Intensitäten (Spalte 2). Eingeklammerte Linienstärken stammen aus den Messungen von Exner-Haschek und Kayser, die übrigen sind aus Meggers' Arbeit entnommen. Im

Tabelle 5. Eingeordnete Linien des Pd-Bogenspektrums.

λ_{JA}	Int.	Absorpt. Int.	ν_{vac}	Bezeichnung	λ_{JA}	Int.	ν_{vac}	Bezeichnung
2235,30	(1)	—	44 721,4	$^3D_3 - \xi_2$	4541,13	10	22 014,79	$\delta_1 - r_1$
54,33	(1)	20	44 345,3	$^3D_3 - \nu_{3,2}$	52,91	4	21 957,85	$\delta_1 - q_2$
2296,53	(3)	5	43 530,5	$^3D_2 - \xi_2$	4589,99	4	780,46	$\iota_3 - a_2$
2316,49	(1)	—	43 155,5	$^3D_2 - \nu_{3,2}$	4631,37	2, h	585,87	$\varepsilon_2 - x_{2,3}$
2426,88	(2)	—	41 192,3	$^3D_1 - \xi_2$	32,63	3	580,00	$\varepsilon_2 - w_2$
47,92	(8 R)	100	40 838,7	$^1S_0 - \mu_1$	4664,54	0	432,37	$\varepsilon_2 - u_1$
2476,41	(8 R)	75	40 368,7	$^1S_0 - \varkappa_1$	4700,12	1	270,12	$\varkappa_1 - a_2$
2551,01	(1)	—	39 188,5	$^1D_2 - \nu_{3,2}$	08,06	2	234,27	$\varkappa_1 - z_1$
2763,09	(15 R)	30	36 180,6	$^1S_0 - \delta_1$	22,75	1	168,19	$\zeta_3 - x_{2,3}$
2922,52	(10)	10	34 207,2	$^3D_3 - \lambda_2$	24,01	6	21 162,54	$\varepsilon_2 - q_2$ / $\zeta_3 - w_2$
3002,66	(10)	10	33 294,2	$^3D_3 - \iota_3$				
21,74	(3)	—	083,9	$^3D_2 - \mu_1$	61,88	3	20 994,25	$\zeta_3 - t_4$
27,91	(20)	20	33 016,5	$^3D_2 - \lambda_2$	76,56	4	929,74	$\alpha_2 - m_2$
3065,31	(20)	10	32 613,8	$^3D_2 - \varkappa_1$	88,18	20	878,97	$\alpha_2 - l_3$
3114,04	(30)	30	32 103,4	$^3D_2 - \iota_3$	90,85	2	867,28	$\lambda_2 - a_2$
3218,86	(3)	—	31 057,0	$^3D_2 - \vartheta_2$	4799,02	1	831,77	$\lambda_2 - z_1$
42,69	(100 R)	100	30 829,8	$^3D_3 - \zeta_3$	4806,37	1	799,93	$\mu_1 - a_2$
51,61	(30)	20	745,1	$^3D_1 - \mu_1$	14,65	1	764,16	$\mu_1 - z_1$
58,77	(30)	30	677,6	$^3D_1 - \lambda_2$	16,27	1	757,18	$\alpha_2 - k_1$
3287,24	(10)	5	412,0	$^3D_3 - \varepsilon_2$	17,02	9	753,95	$\alpha_2 - i_3$
3302,11	(30 R)	40	30 275,0	$^3D_1 - \varkappa_1$	17,51	30	751,83	$\alpha_2 - h_2$
3373,00	(30 R)	40	29 638,8	$^3D_2 - \zeta_3$	4819,15	2	744,78	$\zeta_3 - q_2$
3404,59[1]	(100 R)	200	363,8	$^3D_3 - \gamma_4$	4919,87	8	320,09	$\eta_0 - u_1$
21,23[1]	(50 R)	100	220,9	$^3D_2 - \varepsilon_2$	4971,95	9	20 107,25	$\eta_0 - r_1$
33,43	(20 R)	40	117,0	$^1D_2 - \mu_1$	5063,40	10	19 744,08	$\vartheta_2 - w_2$
41,41	(20 R)	50	29 049,6	$^1D_2 - \lambda_2$	5101,57	3	596,36	$\vartheta_2 - u_1$
60,74	(50 R)	75	28 887,3	$^3D_3 - \beta_3$	07,43	1	573,88	$\beta_3 - o_4$
81,16	(50 R)	60	717,9	$^3D_1 - \vartheta_2$	10,81	15	560,94	$\beta_3 - n_3$
3489,78	(15 R)	20	646,9	$^1D_2 - \varkappa_1$	14,38	8	547,28	$\beta_3 - m_2$
3516,94	(100 R)	60	425,7	$^3D_2 - \delta_1$	17,01	20	537,25	$\vartheta_2 - s_3$
53,09	(50 R)	50	28 136,5	$^1D_2 - \iota_3$	27,71	7	496,49	$\beta_3 - l_3$
3571,16	(20 R)	25	27 994,2	$^3D_1 - \eta_0$	57,56	0	383,64	$\vartheta_2 - r_1$
3609,55[1]	(100 R)	100	696,4	$^3D_2 - \beta_3$	61,36	5	369,37	$\beta_3 - h_2$
34,69[1]	(200 R)	200	504,9	$^3D_3 - \alpha_2$	5163,83	40	360,11	$\beta_3 - g_4$
3690,34	(20 R)	10 p	27 090,1	$^1D_2 - \vartheta_2$	5208,93	10	192,49	$\varepsilon_3 - b_{2,3}$
3718,91	(15)	4 p	26 882,0	$^3D_1 - \varepsilon_2$	34,85	20	097,45	$\gamma_4 - o_4$
3799,18	(10)	3 p	314,1	$^3D_2 - \alpha_2$	38,41	2	084,48	$\gamma_4 - n_3$
3832,30	(10)	3 p	26 086,6	$^3D_1 - \delta_1$	56,17	10	19 019,98	$\gamma_4 - l_3$
3894,19	(20)	5 p	25 672,1	$^1D_2 - \zeta_3$	5294,15	7	18 883,53	$\gamma_4 - g_4$
3958,63	(20)	2 p	25 254,1	$^1D_2 - \varepsilon_2$	5312,57	12	818,08	$\delta_1 - m_2$
4087,37	(10)	—	24 458,8	$^1D_2 - \delta_1$	45,10	10	703,54	$\iota_3 - x_{2,3}$
4169,86	(5)	—	23 974,9	$^3D_1 - \alpha_2$	46,79	2	697,63	$\iota_3 - w_2$
4212,95	(20)	3 p	729,6	$^1D_2 - \beta_3$	61,72	2, h, v	645,54	$\delta_1 - k_1$
4251,49	(1)	—	23 514,6	$\eta_0 - z_1$	62,69	15	642,18	$\delta_1 - i_1$
4358,58	(1 u)	—	22 936,7	$\beta_3 - t_4$	63,26	4	640,19	$\delta_1 - h_2$
79,58	(1 u)	—	826,8	$\vartheta_2 - a_2$	77,62	3	590,44	$\iota_3 - v_2$
4386,48	(2)	—	791,1	$\vartheta_2 - z_1$	5395,26	25	529,64	$\iota_3 - t_4$
4406,65	(4)	—	686,9	$\beta_3 - q_2$	5406,59	5	490,91	$\iota_3 - s_3$
43,05	(3)	—	500,8	$\delta_1 - y_0$	27,69	4	418,95	$\alpha_2 - e_2$
73,46	(15)	—	347,1	$^1D_2 - \alpha_2$	35,16	7	393,61	$\delta_1 - f_1$
4497,66	3	—	227.56	$\delta_1 - u_1$	59,16	2	312,77	$\varkappa_1 - y_0$

[1]) „Raies ultimes", Gramont, C. R. **171**, 1106, 1920.

Tabelle 5. (Fortsetzung.)

λ_{JA}	Int.	ν_{vac}	Bezeichnung	λ_{JA}	Int.	ν_{vac}	Bezeichnung
5472,67	1	18 267,54	$a_2 - d_1$	6591,44	3	15 167,00	$\iota_3 - o_4$
5496,85	6	187,21	$\varkappa_1 - w_2$	6597,08	1	154,04	$\iota_3 - n_3$
5529,45	9	079,98	$\varkappa_1 - v_2$	6603,03	1	140,38	$\iota_3 - m_2$
41,88	1	039,44	$\varkappa_1 - u_1$	23,26	4	094,13	$\zeta_3 - e_2$
42,80	30	036,41	$\varepsilon_2 - n_3$	25,28	4	089,54	$\iota_3 - l_3$
47,02	20	18 022,70	$\varepsilon_2 - m_2$	62,80	4	15 004,56	$\varkappa_1 - p_0$
5562,70	3	17 971,91	$\varepsilon_2 - l_3$	81,56	3	14 962,44	$\iota_3 - h_2$
5600.62	2, *h*	850,23	$\varepsilon_2 - k_1$	85,71	2	953,16	$\iota_3 - g_4$
01,65	8	846,94	$\varepsilon_2 - i_1$	6686.79	3	950,74	$a_2 - b_2$
02,29	2	844,90	$\varepsilon_2 - h_2$	6774,54	12	757,08	$^1G_4? - \iota_3$
03,00	4	842,64	$\mu_1 - y_0$	6784,52	50	735,37	$a_2 - a_3$
08,02	7	826,68	$\varkappa_1 - r_1$	6833,42	8	629,92	$\varkappa_1 - m_2$
19,46	12	790,40	$\lambda_2 - x_{2,3}$	6878,35	2	534,38	$\mu_1 - p_0$
21,33	3	784,44	$\lambda_2 - w_2$	6914,98	2, *h*	457,38	$\varkappa_1 - k_1$
42,71	8	717,08	$\mu_1 - w_2$	16,56	9	454,08	$\varkappa_1 - i_1$
55,42	10	677,28	$\lambda_2 - v_2$	6917,56	2	451,99	$\varkappa_1 - h_2$
68,42	3	636,72	$\lambda_2 - u_1$	7016,44	8	248,32	$\eta_0 - d_1$
70,06	30	631,62	$\zeta_3 - o_4$	26,91	1	227,10	$\lambda_2 - m_2$
74,25	3	618,60	$\zeta_3 - n_3$	37,58	3	205,51	$\varkappa_1 - f_1$
77,07	1	609,85	$\mu_1 - v_2$	52,04	2	176,39	$\lambda_2 - l_3$
80,80	2	598,29	$\varepsilon_2 - f_1$	7060,29	5	159,83	$\mu_1 - m_2$
87,49	3	577,59	$\lambda_2 - s_3$	7115,84	3	14 049,12	$\lambda_2 - h_2$
90,14	8	569,41	$\mu_1 - u_1$	7149,11	6	13 983,90	$\mu_1 - i_1$
5695,08	20	554,14	$\zeta_3 - l_3$	7242,90	2	802,83	$\lambda_2 - f_1$
5736,62	12	427,04	$\zeta_3 - h_2$	7278,44	2	735,43	$\mu_1 - f_1$
37,65	4	423,91	$\lambda_2 - r_1$	7310,06	5	676,02	$\vartheta_2 - e_2$
39,68	7	417,75	$\zeta_3 - g_4$	68,14	15	568,20	$\beta_3 - b_2$
59,92	4	356,56	$\mu_1 - r_1$	7391,91	8	524,59	$\vartheta_2 - d_1$
			$\vartheta_2 - b_{2,3}$	7486,93	7	13 352,94	$\beta_3 - a_3$
5778,85	1	299,69	$\mu_1 - q_2$				$\delta_1 - c_2$
5868,14	2	17 036,44	$\beta_3 - e_2$	7763,99	12	12 876,45	$\gamma_4 - a_3$
5974,03	0	16 734,56	$\eta_0 - i_1$	7786,66	7	838,95	$\delta_1 - b_2$
6064,08	1	486,00	$\eta_0 - f_1$	7915,84	7	629,43	$\iota_3 - e_2$
6129,45	0	310,19	$\iota_3 - b_{2,3}$	7961,04	4	557,72	$\varepsilon_2 - c_2$
30,59	8	307,15	$\delta_1 - e_2$	8132,85	6	292,42	$^1G_4? - \zeta_3$
70,94	5	200,53	$\vartheta_2 - n_3$	8300,81	5	12 043,70	$\varepsilon_2 - b_2$
76,15	5	186,83	$\vartheta_2 - m_2$	8353,54	2	11 967,69	$\varkappa_1 - d_1$
88,02	6	155,79	$\delta_1 - d_1$	8451,93	0	828,37	$\varepsilon_2 - a_3$
6195,61	2	136,01	$\vartheta_2 - l_3$	8532,67	2	716,45	$\lambda_2 - e_2$
6243,97	2	011,04	$\vartheta_2 - i_1$	81,99	2	649,10	$\mu_1 - e_2$
6244,78	1	16 008.97	$\vartheta_2 - h_2$	8599,06	2	625,98	$\zeta_3 - b_2$
6342,46	1	15 762,40	$\vartheta_2 - f_1$	8644,38	1	565,04	$\lambda_2 - d_1$
6444,89	2	511,88	$\varepsilon_2 - e_2$	8695,03	1	497,66	$\mu_1 - d_1$
6464.68	0	464,42	$a_2 - c_2$	8761,34	2	11 410,66	$\zeta_3 - a_3$
6508,41	6	360,49	$\varepsilon_2 - d_1$	9234,02	1	10 826,55	$^1G_4? - \gamma_4$

violetten Gebiet haben wir noch die Intensitäten im Wasserfunken-Absorptionsspektrum (nach Meggers) hinzugeschrieben. *p* bedeutet „penultimate line", *R* zeigt Selbstumkehr an; *h* = hazy, *v* = nach Violett verbreitert. Die zwei letzten Spalten geben Wellenzahlen ν_{vac} und die Termkombinationen, aus denen die Linien hervorgehen.

Herrn A. Sommerfeld schulden wir herzlichsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit. Den Herren v. Angerer und Joos sind wir für die freundliche Überlassung einer Pd-Absorptionsaufnahme zu tiefem Dank verpflichtet, desgleichen Herrn Meggers für die Wellenlängen- und Intensitätstabellen der Wasserfunkenabsorption, die er uns in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt hat. Ein Stipendium des International Education Board hat die vorliegende Arbeit ermöglicht (B.), wofür auch hier aufrichtiger Dank gesagt sei.

Madrid, Laboratorio de Investigaciones fisicas, 3. November 1925.

Über die Lichtzerstreuung in der Luft.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 19. November 1925.)

In folgender Arbeit wird eine Berechnung der Lichtzerstreuung, durch Brechung, Reflexion und Totalreflexion des Lichtes an Staubteilchen unregelmäßiger Form, gegeben. Es wird gezeigt, daß die Lichtzerstreuung, welche für die untere Atmosphärenschicht gemessen werden kann, größtenteils auf die Streuung durch Staub und dergleichen zurückgeführt werden kann. Dabei erhält man eine quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

In einer früheren Arbeit „Über die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre“ [1]) habe ich gezeigt, daß, wenn das Licht auf Partikeln fällt, die größer als etwa die Wellenlänge des Lichtes sind, eine Lichtzerstreuung nicht nur durch Beugung, sondern auch durch Reflexion und Brechung eintreten kann. Wenn die Form der Partikeln eine unregelmäßige ist, so kann man annehmen, daß die Reflexion und Brechung nach allen Richtungen gleich möglich ist. Diese Annahme hat sich für Fälle diffuser Reflexion auch experimentell bestätigt [2]). Bei einer solchen Annahme erhält man folgende Formel:

$$J_r = \frac{a}{2} F(i, d) = a M, \tag{1}$$

wo

$$i = \frac{\pi - \Theta}{2},$$

$$d = \arc\sin \frac{\sin i}{n};$$

Θ ist der Winkel zwischen den Richtungen des einfallenden und des reflektierten Lichtes, J_r die Intensität des reflektierten Lichtes, a eine Konstante und n der Brechungskoeffizient; $F(i, d)$ entspricht dabei den Fresnelschen Formeln für Reflexion unpolarisierten Lichtes.

Für die Intensität J'_d des zweimal, beim Eintritt und beim Austritt aus der Partikel, gebrochenen Lichtes erhält man folgendes:

$$J'_d = b \int_{-\pi}^{+\pi} \left[1 - \frac{1}{2} F(i', d')\right] \left[1 - \frac{1}{2} F(i'', d'')\right] d\Theta' = b N_1; \tag{2}$$

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 49, 1925.

[2]) G. I. Pokrowski, ebenda **30**, 66, 1924; Hans Schulz, ebenda **31**, 496, 1925.

hier ist

$$\Theta' + \Theta'' = \Theta; \tag{3}$$

$$i' - d' = \Theta';$$

$$d' = \arcsin \frac{\sin i'}{n};$$

$$i'' - d'' = \Theta'';$$

$$d'' = \arcsin \frac{\sin i''}{n};$$

und b eine Konstante. Θ' bedeutet die Ablenkung des Lichtes nach der ersten und Θ'' nach der zweiten Brechung [1]).

Es kann geschehen, daß das einmal gebrochene Licht vor dem Austritt aus der Partikel noch eine Innenreflexion erleidet (auf mehrmalige Reflexion wird in erster Annäherung verzichtet).

Um die Intensität J_g' dieses Lichtes in Abhängigkeit von Θ zu berechnen, wenden wir uns zu Fig. 1. Ist die Ablenkung eines elementaren

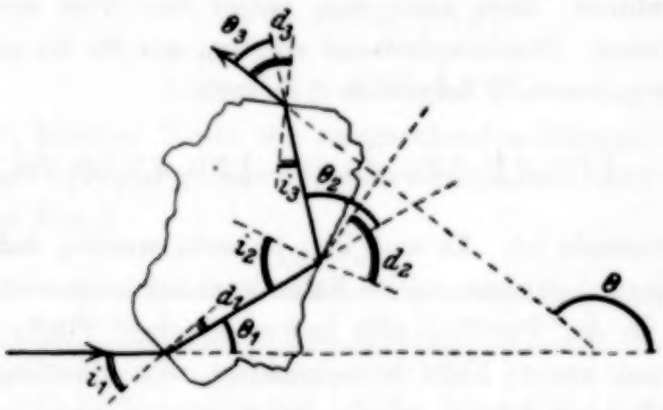


Fig. 1.

Strahles beim Eintritt in die Partikel Θ_1, so wird die entsprechende Intensität proportional

$$1 - \tfrac{1}{2} F(i_1 d_1)$$

sein, wobei

$$i_1 - d_1 = \Theta_1$$

und

$$i_1 = \arcsin [(\sin d_1)\, n].$$

Nach der Innenreflexion wird die Intensität des Elementarstrahls proportional [2])

$$[1 - \tfrac{1}{2} F(i_1 d_1)] \cdot \tfrac{1}{2} F(i_2 d_2)$$

---

[1]) Auf die Berücksichtigung der Polarisation nach der ersten Brechung wird verzichtet. Der dadurch entstehende Fehler für J_d' ist in unserem Falle kleiner als 1 Proz.

[2]) Es wird auch hier angenommen, daß die Möglichkeit der Reflexion für alle Richtungen die gleiche ist.

sein, wo

$$i_2 = \frac{\pi - \Theta_2}{2}$$

und

$$d_2 = \arcsin\left[(\sin i_2)\, n\right];$$

Θ_2 bedeutet hier den entsprechenden Ablenkungswinkel.

Schließlich wird jeder Elementarstrahl aus der Partikel austreten. Dabei wird seine Intensität proportional

$$\left[1 - \tfrac{1}{2} F(i_1 d_1)\right] \cdot \tfrac{1}{2} F(i_2 d_2) \cdot \left[1 - \tfrac{1}{2} F(i_3 d_3)\right]$$

sein, wo

$$d_3 - i_3 = \Theta_3$$

und

$$d_3 = \arcsin\left[(\sin i_3)\, n\right].$$

Außerdem gilt, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist:

$$\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 = \Theta. \tag{4}$$

Also können wir bei konstantem Θ, Θ_1 und Θ_2 verschiedene Werte von $-\pi$ bis $+\pi$ annehmen; dann kann man immer den Wert von Θ_3 aus der Formel (3) finden. Dementsprechend erhalten wir für die gesamte Intensität J'_g bei gegebenem Θ folgenden Ausdruck:

$$J'_g = c \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \left[1 - \tfrac{1}{2} F(i_1 d_1)\right] \cdot \tfrac{1}{2} F(i_2 d_2) \cdot \left[1 - \tfrac{1}{2} F(i_3 d_3)\right] d\Theta_1\, d\Theta_2 = c\, P_1, \tag{5}$$

wo c eine Konstante ist. Es muß hier bemerkt werden, daß bei der Ableitung der Formel (5) nur solche Fälle berücksichtigt sind, in welchen die Strahlen in der Partikel sich immer in einer Fläche fortpflanzen. Wenn man auch andere Fälle berücksichtigt, was allerdings zu komplizierten Verhältnissen führen würde, so wird man einen größeren Gradienten von J'_g bzw. J'_d mit Θ erhalten, was eine einfache Betrachtung zeigen kann.

Bezeichnet man in diesem Falle durch ψ bzw. ψ_1 und ψ_2 den Winkel zwischen den Flächen, in welchen die Strahlen nach der ersten und zweiten Brechung, bzw. erster Brechung und Innenreflexion, und Innenreflexion und zweiter Brechung sich fortpflanzen, so erhält man statt der Formeln (3) und (4) folgende [1]):

$$\Theta = \arccos\left(\sin\Theta' \sin\Theta'' \cos\psi - \cos\Theta' \cos\Theta''\right) \tag{6}$$

und

$$\Theta = \arccos\left(\sin\varphi \sin\Theta_3 \cos\psi_2 - \cos\varphi \cos\Theta_3\right), \tag{7}$$

wo

$$\varphi = \arccos\left(\sin\Theta_1 \sin\Theta_2 \cos\psi_1 - \cos\Theta_1 \cos\Theta_2\right).$$

[1]) Entsprechend den Gesetzmäßigkeiten der sphärischen Trigonometrie.

Die Winkel ψ, ψ_1 und ψ_2 können beliebige Werte zwischen $+\frac{\pi}{2}$ und $-\frac{\pi}{2}$ annehmen. Demnach erhalten wir statt der Formeln (2) und (5) entsprechend:

$$J_d = b \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} [1 - \tfrac{1}{2} F(i', d')][1 - \tfrac{1}{2} F(i'', d'')]\, d\Theta'\, d\psi = bN; \qquad (8)$$

und

$$J_g = c \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} [1 - \tfrac{1}{2} F(i_1 d_1)] \cdot \tfrac{1}{2} F(i_2 d_2) \cdot [1 - \tfrac{1}{2} F(i_3 d_3)]\, d\Theta_1\, d\Theta_2\, d\psi_1\, d\psi_2 = cP. \qquad (9)$$

Da diese Integrale aber schwer zu berechnen sind, habe ich in erster Annäherung angenommen [1]), daß die Intensität des zerstreuten Lichtes

$$J = J_r + J_d' + J_g' \qquad (10)$$

ist. Also:

$$J = aM + bN_1 + cP_1 \qquad (11)$$

oder

$$J = a'M + b'N_1' + c'P_1', \qquad (12)$$

wo N_1' und P_1' relative Werte der entsprechenden Integrale sind. Diese mit Hilfe der Simpsonschen Formel berechneten Werte geben die Tabelle 1 und Fig. 2.

Tabelle 1.

$\Theta =$	0	10	20	30	40	60	90	113	135	158	180°
M . .	1,00	0,66	0,42	0,26	0,18	0,09	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05
N_1' . .	1,00	0,96	0,85	0,69	0,53	0,23	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
P_1' . .	1,00	1,00	1,00	1,00	0,96	0,86	0,67	0,50	0,31	0,16	0,06

Um die Richtigkeit unserer theoretischen Betrachtungen zu prüfen, wurden Messungen der Lichtzerstreuung in Zimmerluft ausgeführt, die sicherere Ergebnisse geben können als die Messung der Strahlung der gesamten Atmosphärenschicht.

In einem großen schwarz gestrichenen Zimmer wurde mit Hilfe eines Kondensors von einer Bogenlampe ein starkes paralleles Lichtbündel erzeugt. Die Helligkeit der durch dieses Lichtbündel beleuchteten Luft wurde für verschiedene Winkel Θ mit einem Weberschen Photometer gemessen. Das optische System dieses Photometers war zur Erzeugung möglichst großer Lichtstärke geändert. Bei den Messungen wurde ein

[1]) Eine derartige Annahme wäre ohne Annäherung im Falle faden- oder stabartiger Struktur der lichtstreuenden Teilchen richtig.

blaugrünes Lichtfilter benutzt, dessen Durchlässigkeitsvermögen D [1]) für verschiedene Wellenlängen λ (in mμ) die Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2 (Fig. 3).

$\lambda =$	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550	560	580	600	650	700
D	0,035	0,050	0,073	0,106	0,129	**0,142**	0,139	0,128	0,113	0,087	0,065	0,029	0,007	0,000	0,000

Die Helligkeit H der durch parallele Strahlen beleuchteten Luft ist eine Funktion des Winkels Θ und der Dicke der leuchtenden Schicht, die sich proportional $\frac{1}{\sin \Theta}$ ändert.

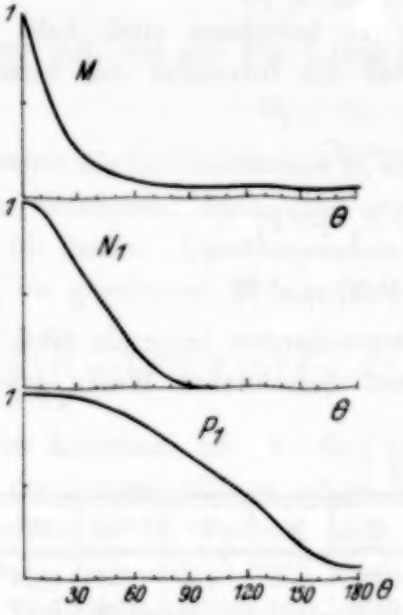


Fig. 2.

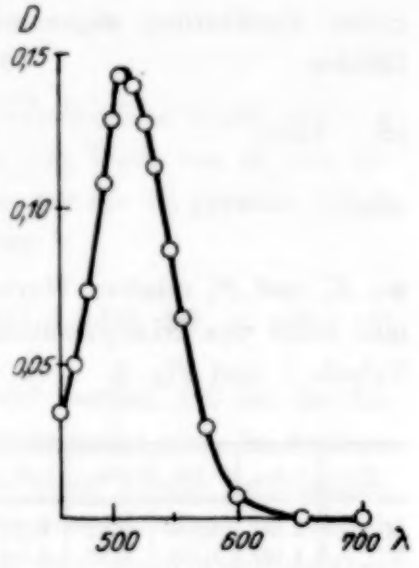


Fig. 3.

Um die Wirkung der sich ändernden Dicke L zu eliminieren, muß man die Abhängigkeit zwischen H und L kennen. In einer anderen Arbeit [2]) habe ich gezeigt, daß:

$$H = H_0 (1 - e^{-kL}) \qquad (13)$$

ist: H_0 und k sind hier Konstanten.

Da in unserem Falle L relativ klein ist, so kann man erwarten, daß die Formel (13) in eine annähernd lineare Gleichung übergeht. Um dies zu prüfen, wurden Messungen von H bei verschiedenen L vorgenommen. Die Ergebnisse sind für zwei verschiedene Θ in Tabelle 3 gegeben. H ist in willkürlichen Einheiten gemessen, die so gewählt

[1]) Mit Hilfe eines Spektrophotometers gemessen.
[2]) ZS. f. Phys. **34**, 496, 1925.

sind, daß Punkte, die den beiden Θ entsprechen, sich auf eine und dieselbe Gerade legen. Die beobachteten Werte von H sind ein Mittel aus zwei bis acht Messungen. Die berechneten Werte von H sind aus einer Formel der folgenden Art erhalten:

$$H = 0{,}18\, L,$$

L ist in Zentimetern gemessen.

Tabelle 3.

	$\Theta = 150^0$					$\Theta = 25^0$				
$L =$	1,5	3,0	4,5	7,5	9,5	5	10	14	15	18
H beob. .	0,34	0,54	0,90	1,51	1,70	1,08	1,88	2,55	2,64	3,26
H ber. .	0,27	0,54	0,81	1,35	1,71	0,90	1,80	2,52	2,70	3,24
Differenz	+ 0,07	0,00	+ 0,09	+ 0,14	− 0,01	+ 0,18	+ 0,08	+ 0,03	− 0,06	+ 0,02

Obwohl größere Schwankungen vorhanden sind, weisen doch die Punkte in Fig. 4 keine systematische Abweichung von der Geraden auf.

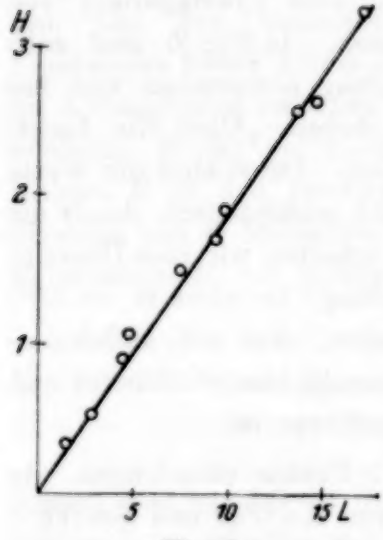


Fig. 4.

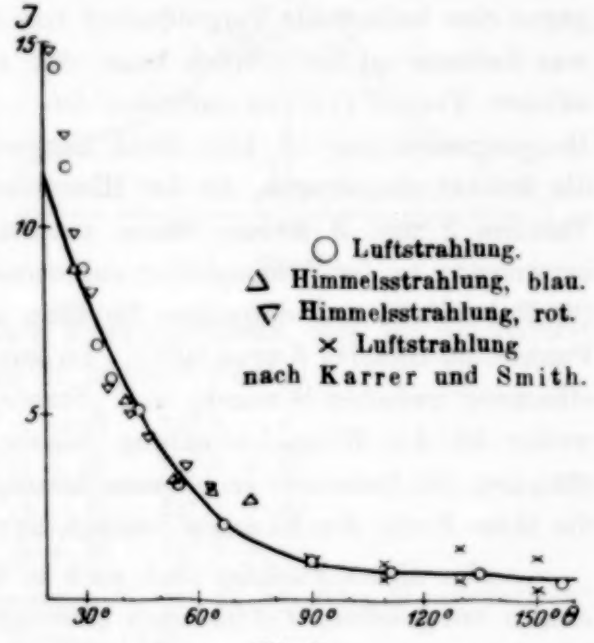


Fig. 5.

Der große Beobachtungsfehler kann durch die Inhomogenität des Lichtbündels erklärt werden. Nach dem Gesagten kann man annehmen, daß H proportional L ist. Daraus folgt aber, daß:

$$J = m\, H \sin \Theta \qquad (14)$$

ist, wo m eine Konstante bedeutet.

Da m unbekannt ist, so erlaubt Formel (14) in unserem Falle vorläufig nur relative Werte von J zu erhalten. Die Tabelle 4 gibt uns

die relativen Werte von J (bei $\Theta = 0^0$ ist $J = 1$) in drei Messungsreihen als ein Mittel von je vier bis acht unabhängigen Messungen.

Tabelle 4.

$a' = 10$; $b' = 8$; $c' = 0{,}3$.

$\Theta =$	21	27	26	30	34	38	45	55	68	90	113	135	158°
1. J beob.	—	—	—	—	—	—	5,4	—	—	1,0	—	0,8	—
2. J beob.	—	12,5	—	—	—	—	5,0	—	2,1	1,0	0,8	0,6	0,4
3. J beob.	30,1	16,1	11,6	8,9	6,8	5,9	5,1	3,0	2,0	—	—	—	—
Mittel	30,1	14,3	11,6	8,9	6,8	5,9	5,2	3,0	2,1	1,0	0,8	0,7	0,4
J ber. . .	11,0	10,4	9,5	8,2	7,3	6,5	5,3	3,4	2,2	0,9	0,7	0,6	0,5
Differenz	+19,1	+3,9	+2,1	+0,7	−0,5	−0,6	−0,1	−0,4	−0,1	+0,1	+0,1	+0,1	−0,1

Wie aus dieser Tabelle und aus Fig. 5 ersichtlich ist, haben wir hier eine Übereinstimmung zwischen der Luftstrahlung und berechneter „Staubstrahlung“ von etwa $\Theta = 30^0$. Bei kleineren Θ haben wir dagegen eine bedeutende Vergrößerung von J beob. im Vergleich mit J ber., was dadurch erklärt werden kann, daß statt der Formel (10) die angenäherte Formel (12) angenommen ist. Auch eine Überlagerung von Beugungsstrahlung ist hier nicht ausgeschlossen. In Fig. 5 sind noch die Punkte eingetragen, die der Himmelsstrahlung entsprechen und aus Tabellen 2 und 3 meiner schon erwähnten Arbeit „Über die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre“ entnommen sind. Dabei sind die Werte für Rot mit 33 und diejenigen für Blau mit 15 multipliziert, damit die Punkte auf dieselbe Kurve fallen. Im ganzen erhalten wir eine Übereinstimmung zwischen Himmels- und „Staubstrahlung“ bis etwa $\Theta = 55^0$; weiter ist die Himmelsstrahlung relativ stärker, was auf Molekularstreuung, die besonders in höheren Atmosphärenschichten stattfindet und die blaue Farbe des Himmels bedingt, zurückzuführen ist.

Außer diesen Punkten sind noch in Fig. 5 Punkte eingetragen, die Zahlen entsprechen, welche nach Messungen von Karrer und Smith[1]) berechnet sind. Karrer und Smith haben die Helligkeit eines Scheinwerferstrahls in Luft gemessen. Da die Beobachtungsverhältnisse hier nicht konstant waren, so weisen die Zahlen größere Schwankungen auf. Entsprechende Werte von J gibt die Tabelle 5.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, weisen auch diese Punkte keine systematische Abweichung von der theoretischen Kurve auf.

[1]) E. Karrer und U. M. Smith, Journ. Amer. Opt. Soc. 7, 1211, 1923, dieser Arbeit ist ein ausführliches Literaturverzeichnis beigefügt.

Tabelle 5.

$\Theta =$	90	110	130	150	170°	
J beob. . .	1,0	0,6	0,5	0,3	0,1	1. Messungsreihe
J beob. . .	1,0	1,0	1,4	1,2	0,6	2. "

Um die Größenordnung der angegebenen Werte von J bzw. H anzugeben, wurde die Helligkeit der leuchtenden Luftschicht (etwa 7,5 cm dick) bei $\Theta = 90°$ mit der Helligkeit einer Rußschicht (Einfallswinkel und Reflexionswinkel gleich 45°) verglichen. Die Messung ergab für dies Verhältnis die Zahl 0,0034; von dieser Zahl ausgehend, erhält man für die Helligkeit der erwähnten Luftschicht, relativ zur Helligkeit einer ideal weißen matten Oberfläche, etwa den Wert 4.10^{-6}. Dieser Wert ist nicht besonders konstant, da er vom Staubgehalt der Luft abhängig ist.

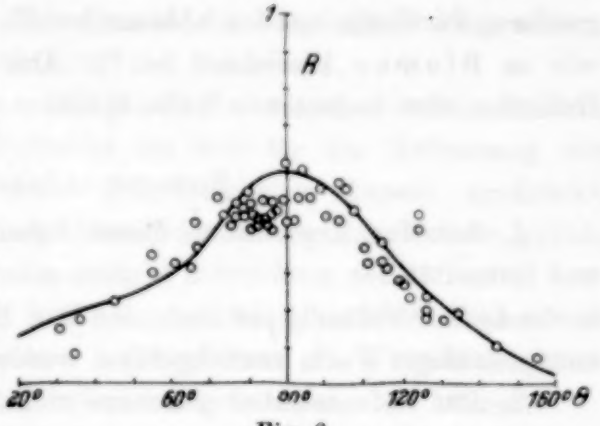


Fig. 6.

Außer dem Zusammenhang zwischen J und Θ kann man aus den theoretischen Ergebnissen dieser Arbeit auch die Abhängigkeit zwischen der relativen Menge polarisierten Lichtes R in den zerstreuten Strahlen und Θ feststellen. Nach Fresnel erhält man für die relative Polarisation R_1 der Komponente M folgende Formel:

$$R_1 = \frac{\dfrac{\sin^2(i-d)}{\sin^2(i+d)} - \dfrac{\operatorname{tg}^2(i-d)}{\operatorname{tg}^2(i+d)}}{\dfrac{\sin^2(i-d)}{\sin^2(i+d)} + \dfrac{\operatorname{tg}^2(i-d)}{\operatorname{tg}^2(i+d)}}. \tag{15}$$

Nimmt man an, daß die Komponenten N_1' und P_1' bei allen Θ unpolarisiert bleiben [1]), so erhalten wir aus Formel (12):

$$R = \frac{a' M R_1}{a' M + b' N_1' + c' P_1'}. \tag{16}$$

In Tabelle 6 sind die nach dieser Formel berechneten Zahlen ($a' = 10$; $b' = 8$; $c' = 0{,}3$) für verschiedene Θ zusammengestellt.

[1]) Diese Annahmen gelten nur sehr angenähert. Wie eine einfache Betrachtung zeigt, muß die Komponente N_1' eine negative Polarisation von einigen Prozent haben. Doch kann dieser Umstand die Werte von R in der Nähe des Maximums nicht stark beeinflussen (Fehler hier < 1 Proz.).

Tabelle 6.

$\Theta =$	30	60	90	120	150°
R ber. . . .	0,18	0,30	0,57	0,31	0,07

In Fig. 6 ist die nach diesen Zahlen konstruierte Kurve mit den Beobachtungsergebnissen, die von Karrer und Smith[1]) für Scheinwerferstrahlen erhalten sind, verglichen. Die Übereinstimmung kann vorläufig als befriedigend angenommen werden.

Würde man statt der Reflexion und Brechung die Beugung als Ursache der Lichtstreuung annehmen, so müßte man bei kleineren Partikeln für den maximalen Wert von R bei $\Theta = 90^0$ Eins erhalten. Bei größeren Partikeln würden aber zahlreiche Minima und Maxima auftreten, wie es Blumer bezeichnet hat[2]). Das lehrt, daß hier wirklich die Reflexion eine bedeutende Rolle spielt.

Zusammenfassung.

1. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit folgt, daß, was Polarisation und Intensität des zerstreuten Lichtes anbetrifft, die Streuung des Lichtes in der Luft vollständig auf Reflexion und Brechung an größeren Partikeln unregelmäßiger Form zurückgeführt werden kann.

2. Das bedeutet aber durchaus nicht, daß wir in Wirklichkeit hier nur „Staubstrahlung" haben. Das Ziel dieser Arbeit ist nur zu zeigen, daß bei der Lichtzerstreuung in der Atmosphäre immer diese „Staubstrahlung" zu berücksichtigen ist.

3. Um die Frage zu beantworten, welcher Teil der gesamten Atmosphärenstrahlung in jedem gegebenen Falle durch größere Partikeln zerstreut wird, muß man außer der Polarisation und Intensitätsverteilung des gestreuten Lichtes z. B. auch die Farbe dieses Lichtes berücksichtigen.

Zum Schluß fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. N. E. Uspenski, Direktor des Physikalischen Instituts der Moskauer Technischen Hochschule, in welchem diese Arbeit ausgeführt ist, meinen besten Dank auszusprechen.

Physikal. Inst. d. Moskauer Technischen Hochschule, Oktober 1925.

[1]) l. c.

[2]) Hans Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925.

Zur Theorie der Gravitation.

Von **W. Laschkarew** in Kiew.

(Eingegangen am 19. November 1925.)

Das Einsteinsche Äquivalenzprinzip kann vom Standpunkte einer Äthertheorie befriedigt werden, wenn man beschleunigte Ätherströmungen zuläßt. Es werden alle Folgerungen der Einsteinschen Gravitationstheorie in elementarer Weise durch Verbindung der speziellen Relativitätstheorie mit der obigen Hypothese abgeleitet.

Einstein hat in seiner Theorie auf die Möglichkeit hingewiesen, die Gravitationskräfte als Inertialkräfte zu betrachten.

Aus dieser Grundannahme erhält Einstein seine Gravitationstheorie, indem er das Newtonsche Potential als Maß für die Krümmung des Raumes einführt und dieses durch den metrischen Tensor ausdrückt, während der totale Impuls-Energietensor der Dichte der Materie gleichgesetzt wird.

Im vorliegenden Aufsatz soll ein natürlicher Mechanismus der Gravitation vorgeschlagen werden, aus welchem alle Folgen der Einsteinschen Theorie in elementarer Weise abgeleitet werden können.

Vom Standpunkte eines Anhängers der Äthertheorien im Sinne H. A. Lorentz' werden die Trägheitserscheinungen als Rückwirkungen des elektromagnetischen Feldes auf beschleunigte Ladungen erklärt.

Dabei wird das Feld in einem ruhenden Äther lokalisiert. Die Trägheit stellt sich bei einer Beschleunigung gegenüber dem Äther ein. Natürlich können wir nicht beurteilen, was sich beschleunigt bewegt — der Äther oder der Körper.

Der Lorentzsche Äther wird gewöhnlich aufgefaßt als etwas Ganzes, dessen Teile gegenseitig unverschiebbar sind. Wir lassen diese Auffassung fallen und werden im vorliegenden Aufsatz jedem Ätherteile eine gewisse Geschwindigkeit zuschreiben.

Setzen wir nach Einstein die Kräfte der Gravitation und der Trägheit gleich, so müssen wir vom Standpunkte der Äthertheorie annehmen:

Wenn auf einen Körper die Gravitationskraft einwirkt, so bedeutet dies, daß der Körper sich beschleunigt gegenüber dem Äther bewegt. Wenn dabei der Körper gegenüber dem Gravitationszentrum ruht, so muß der Äther gegenüber demselben Gravitationszentrum

sich beschleunigt bewegen. Die Beschleunigung eines Ätherelementes muß der Beschleunigung des Körpers im gegebenen Punkte gleich sein, was nach dem Newtonschen Gesetz ergibt:

$$j = -\frac{\varkappa M}{r^2}. \tag{1}$$

Die Geschwindigkeit eines Ätherelementes wird aus der Gleichung bestimmt:

$$j = \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dr}\cdot\frac{dr}{dt} = v\frac{dv}{dr},$$

was zusammen mit (1) ergibt:

$$v\frac{dv}{dr} = -\frac{\varkappa M}{r^2},$$

woraus

$$v^2 = \frac{2\varkappa M}{r} + h$$

folgt.

Die Geschwindigkeit nimmt mit der Entfernung ab. Wir wollen sie in der Unendlichkeit gleich Null setzen und erhalten:

$$v = \pm\sqrt{\frac{2\varkappa M}{r}}. \tag{2}$$

Aus dieser Formel ergibt sich, daß die nachfolgenden Ätherelemente denselben Punkt mit der gleichen Geschwindigkeit durcheilen.

Wir wählen ein Koordinatensystem, gebunden mit einem im Felde herausgeschnittenen Raumelement dw von so kleinen Abmessungen, daß die Geschwindigkeit v innerhalb dieses Raumelementes als konstant betrachtet wird. Dies System besitzt gegenüber dem Äther die konstante Geschwindigkeit v, und die Erscheinungen in ihm können auf Grund des speziellen Relativitätsprinzips berechnet werden, was vom Standpunkte der Äthertheorie in folgender Weise ausgedrückt wird:

In einem System, welches sich gegenüber dem Äther mit der Geschwindigkeit v bewegt, werden die Längen verkürzt und die Zeiten verlängert im Verhältnis

$$\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

vom Standpunkte eines gegenüber dem Äther ruhenden Beobachters.

Deshalb soll vom Standpunkte eines gegenüber dem Äther ruhenden Beobachters (d. h. eines, welcher sich entweder in der Unendlichkeit befindet oder aus der Unendlickeit frei fällt) in jedem Punkte des

Gravitationsfeldes eine Längenverkürzung und Zeitverlängerung auftreten im Verhältnis

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{2\varkappa M}{c^2 r}}}.$$

Folglich erscheinen die Inertial-Gravitationskräfte wegen der Beschleunigung des Körpers gegenüber den Ätherelementen, in welchen sich das elektromagnetische Feld unseres Körpers in jedem Augenblick befindet, und gleichzeitig wird durch die Geschwindigkeit unseres Körpers gegenüber dem Ätherstrome eine Maßstabveränderung vom Standpunkte des ruhenden Beobachters hervorgerufen.

Wir führen die Bezeichnung $\alpha = \frac{2\varkappa M}{c^2}$ ein, wobei α den Gravitationsradius des allgemeinen Relativitätsprinzips darstellt, und erhalten

$$f = \sqrt{1-\frac{\alpha}{r}}. \tag{3}$$

Die Trägheitsbewegung wird als die kürzeste Trajektorie in Raum und Zeit bestimmt, was in der Minkowski-Welt bei Abwesenheit von Kräften eine vierdimensionale Gerade ergibt. In unserer Welt entspricht ihr eine geradlinige, gleichmäßige Bewegung.

Da die Maßstäbe des Raumes und der Zeit in verschiedenen Punkten des Gravitationsfeldes verschieden sind, so ist eine durch sie gemessene vierdimensionale Gerade kein kürzester Weg mehr. Folglich bleibt die Trägheitsbewegung in einem Gravitationsfelde keine geradlinige gleichmäßige Bewegung.

Die Bedingung des kürzesten Weges wird bekanntlich formuliert:

$$\delta \int ds = 0. \tag{4}$$

Für einen gegenüber dem Äther ruhenden Beobachter wird das Element ds in Polarkoordinaten wie folgt ausgedrückt:

$$ds^2 = dr^2 + r^2 (d\varphi^2 + \sin^2\varphi\, d\vartheta^2) - c^2 dt^2.$$

In den Ortsmaßstäben wird dieser Ausdruck in folgender Weise transformiert:

Das zweite und das dritte Glied bleiben unverändert, weil diese Verschiebungen unter einem geraden Winkel zur Äthergeschwindigkeit erfolgen; das erste Glied als gemessen mit einem verkürzten Zentimeter, welches gleich ist

$$\sqrt{1-\frac{\alpha}{r}},$$

erhält einen größeren Betrag; das letzte Glied, gemessen mit einer verlängerten Ortssekunde, welche gleich ist

$$\frac{1}{\sqrt{1-\frac{\alpha}{r}}},$$

erhält einen kleineren Betrag.

Schließlich finden wir

$$ds^2 = \frac{dr^2}{f^2} + r^2(d\varphi^2 + \sin^2\varphi\, d\vartheta^2) - c^2 f^2\, dt^2. \tag{5}$$

Dies ist die Formel, welche in der Einsteinschen Theorie abgeleitet wird. In Verbindung mit der Formel (4) ergibt sie alle die bekannten Folgerungen der Einsteinschen Gravitationstheorie:

1. Veränderung der Lichtgeschwindigkeit im Gravitationsfelde.
2. Ablenkung eines Lichtstrahles im Gravitationsfelde.
3. Perihelbewegung des Merkurs.
4. Die Massenvergrößerung im Gravitationsfelde hätten wir auch früher erhalten können nach der bekannten Formel

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{\alpha}{r}}}. \tag{6}$$

Die Formel (6) ergibt die „transversale" Masse im Gravitationsfelde; die „longitudinale" (radiale) Masse wird nach der bekannten Formel:

$$m_l = \frac{m_0}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^{3/2}} = \frac{m_0}{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)^{3/2}}$$

erhalten.

5. Die Rotverschiebung der Spektrallinien ist von uns schon gefunden worden in der Form der Verlängerung der Sekunde.

Es folgt aus unserer Theorie unter anderem auch eine Möglichkeit der Existenz von Gravitationsfeldern bei Abwesenheit von materiellen Körpern im Falle z. B. von Wirbelbewegungen im Äther. Es ist aber nicht möglich, diese Bewegungen sowie die Geschwindigkeit der Ausbreitung der Gravitation ohne besondere Annahmen über die Natur des Äthers zu studieren. Im vorliegenden Aufsatz wollen wir davon Abstand nehmen.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter des Kiewer Physikalischen Forschungskatheders, Herrn Prof. Dr. A. Goldmann, sowie Herrn Prof. Dr. L. Kordysch für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen Dank auszusprechen.

Kiew, Physikalisches Forschungskatheder.

Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. II.

Von **H. Schüler** und **K. L. Wolf** in Potsdam.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.)

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 28. November 1925.)

An Hand neuer Experimente wird gezeigt, daß das kontinuierliche Wasserstoffspektrum unabhängig von der Elektronenanregung durch Stöße zweiter Art angeregt wird, sobald nur die Resonanzpotentiale der zur Anregung benutzten Elemente größer als 2,9 Volt (Ca) sind. Gleichzeitig ergibt sich eine Abhängigkeit des kurzwelligen Endes des kontinuierlichen Spektrums von der Größe der betreffenden Resonanzpotentiale. Im Anschluß hieran und an frühere Experimente, die die Abhängigkeit der Intensität des kontinuierlichen Spektrums vom elektrischen Felde zeigen, wird dieses als ein Wiedervereinigungsspektrum zweier unangeregter Atome im elektrischen Felde gedeutet. Dieser Deutung ordnen sich die experimentellen Befunde ein. Eine Beziehung, die sich zwischen der langwelligen Grenze des kontinuierlichen Absorptions- und Emissionsspektrums ergibt, ist bestätigt.

Einleitung. Chemische Wirkungen des Lichtes sind bereits sehr lange bekannt. Aber erst Einstein[1]) konnte auf Grund der Quantentheorie einen Weg zeigen, der zu einer befriedigenden Lösung zu führen scheint. Eine Reihe von chemischen Umsetzungen beruht auf der Absorption von Strahlung, und eine Anzahl von Arbeiten scheint zu zeigen, daß, wofern das absorbierte Quantum größer ist als die zur Zersetzung einer gegebenen Molekel nötige Energie, das Lichtquant die Molekel dissoziieren kann, sei es nun in zwei normale[2]) oder in ein normales und ein angeregtes Atom.

Im einfachsten Falle, dem des Wasserstoffs, zeigt sich folgendes: Die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs ist, wenigstens annähernd, bekannt. Der Wasserstoff zeigt aber in dem Frequenzgebiet, das dieser Energie entspricht, keine Absorption. Ebenso fehlen bei den Elektronenstoßversuchen die diesbezüglichen unelastischen Stöße. Daraus ist ersichtlich, daß weder Strahlung noch Stöße erster Art den Wasserstoff in zwei normale Atome zerlegen. Dagegen ist die dissoziierende Wirkung von Stößen zweiter Art experimentell[3]) erwiesen. Die bei diesen Versuchen umgesetzte Energie (Hg 2536) ist nicht viel größer als die

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905.

[2]) Zusammenfassendes Referat siehe E. Warburg, Naturwissensch. **12**, 1058, 1924. Über Einwände gegen die von Nernst-Warburg vertretene Auffassung siehe O. Stern und M. Volmer, ZS. f. wiss. Phot. **19**, 275, 1920.

[3]) G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 161, 1922.

Dissoziationsarbeit, so daß hier wegen der Größe der ersten Anregungsstufe des atomaren Wasserstoffs (10,1 Volt) sicher nur unangeregte Atome entstehen.

Weiterhin war aber ein Zerfall des Wasserstoffmoleküls in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom durch Stöße erster Art (etwa 13 Volt) bereits bisher als nahezu gesichert anzusehen und konnte erst in allerletzter Zeit [1]) durch eine besondere experimentelle Untersuchung bestätigt werden. Die an sich schon naheliegende Annahme, daß Licht entsprechender Frequenz dieselbe Wirkung hervorruft, wird durch die Erscheinungen der Absorption und Dispersion [2]) bestätigt. Ein analoges Verhalten gegen Strahlung zeigen die Halogene.

Man kann also, wenigstens für homöopolare Moleküle, neben der Dissoziation durch Stöße zweiter Art (nachgewiesen beim Wasserstoff für den Zerfall in zwei unangeregte Atome) und durch Stöße ersterArt (nachgewiesen beim Wasserstoff für den Vorgang $H + H^{\text{angeregt}}$) auch eine Dissoziation von Molekeln unter der Einwirkung eines Lichtquants von der Energie $h\nu \geqq h\nu_0$ als gesichert ansehen (aus Absorption und Dispersion des Wasserstoffs und bei den Halogenen), wobei $h\nu_0$ bestimmt ist durch die Gleichung:

$$h\nu_0 = E_{\text{Dissoziation}} + E_{\text{Anregung}}\ ^{3})$$
$$h\nu = h\nu_0 + E_{\text{kinetisch}}.$$

Nun erklärt Bohr die kontinuierlichen Absorptions- und Emissionsspektra an den Seriengrenzen nach dem Schema $h\nu \rightleftarrows J + \frac{m}{2}v^2$ bei der Ionisation von Atomen bzw. der Rekombination von Ionen und Elektronen. Sieht man, wie es zuerst Saha [4]) tat, diesen Vorgang nach dem Schema $A \rightleftarrows A^+ + e$ als einfachste chemische Reaktion an, so lassen sich die chemischen Prozesse der Dissoziation und Wiedervereinigung ($AB \rightleftarrows A + B$) in Analogie bringen mit dem der Bohrschen Erklärung zugrunde liegenden Prozeß. Da Seriengrenzspektra sowohl in Absorption wie in Emission [5]) beobachtet werden, ist es naheliegend, neben der Absorption

---

[1]) P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys. **34**, 389, 1925.

[2]) H. Schüler u. K. L. Wolf, ebenda **34**, 343, 1925.

[3]) E_{Anregung} nur für den Fall, daß neben unangeregten auch angeregte Atome entstehen.

[4]) M. Saha, Phil. Mag. **40**, 472, 1920. ZS. f. Phys. **6**, 40, 1921. J. Eggert, Phys. ZS. **20**, 570, 1919.

[5]) Aus der Arbeit von Stark (Ann. d. Phys. **52**, 253, 1917) geht zwar hervor, daß er das Seriengrenzspektrum in Emission beobachtet hat. Da dies aber nicht eindeutig ersichtlich zu sein scheint, ist es wohl nicht überflüssig, auf eine

von Licht bei der Zersetzung von Molekeln eine Emission bei der Wiedervereinigung von Atomen anzunehmen.

Nun hat Stark[1]) gezeigt, daß ein kontinuierliches Wasserstoffspektrum, das im Blauen beginnt und sich weit ins Ultraviolett erstreckt, nicht dem Atom zugeordnet werden darf. A. Carst[2]) zeigte weiter, daß es auch nicht dem Molekül zugeschrieben werden darf. Indem die Verfasser[3]) das zur Diskussion stehende Spektrum streng von dem bei 3600 Å.-E. beginnenden Balmerserien-Grenzspektrum unterschieden, konnten sie zeigen, daß es dem Vorgang

$$H + H \rightleftarrows H_2$$

zugeschrieben werden muß. Eine große Reihe weiterer Versuche, die die ursprünglichen Annahmen im weitesten Maße bestätigten und ergänzten, sollen nun die Veranlassung sein, auf diese Fragen näher einzugehen.

Experimentelles Material. Der Untersuchung über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum liegt als wesentlicher Gesichtspunkt der zugrunde, daß bei einer Beurteilung molekularer Leuchtprozesse die Anwendung einer Methode der Molekülanregung durch Stöße zweiter Art von maßgebender Bedeutung sein muß. Vor kurzem hat nun der eine der Verfasser[4]) eine solche Methode eingehend beschrieben. Die im folgenden mitgeteilten Resultate werden in engem Anschluß an die Vorstellungs- und Bezeichnungsweise der eben genannten Arbeit diskutiert.

Es wurde die Kathodenanordnung benutzt, die dort in Fig. 2 skizziert ist, also Trennung zwischen dem Leuchten im Innern (*a*) und dem Leuchten am Spalt (*b*). *a* ist charakterisiert durch starke Ionisierung und geringe Stromdichte, *b* durch schwache Ionisierung und große Stromdichte. Mit Hilfe eines mittleren Hilgerquarzspektrographen, der von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt worden ist, sind nun die Spektren von reinem Wasserstoff und von Metalldämpfen (Li, K, Na, Mg, Ca, Zn, Cd) mit geringem Zusatz von H_2 aufgenommen[5]). Die

---

mündliche Mitteilung von Herrn Prof. Paschen hinzuweisen, wonach er das kontinuierliche Spektrum an der Grenze der Balmerserie wiederholt in Emission beobachten konnte.

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 253, 1917; **54**, 89, 1917.

[2]) A. Carst, Ann. d. Phys. **75**, 665, 1925.

[3]) H. Schüler u. K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **33**, 42, 1925.

[4]) H. Schüler, Über eine neue Lichtquelle und ihre Anwendungsmöglichkeiten. ZS. f. Phys. **35**, 323, 1925.

[5]) Es kommt durchweg elektrolytischer und über Phosphorpentoxyd getrockneter Wasserstoff zur Verwendung.

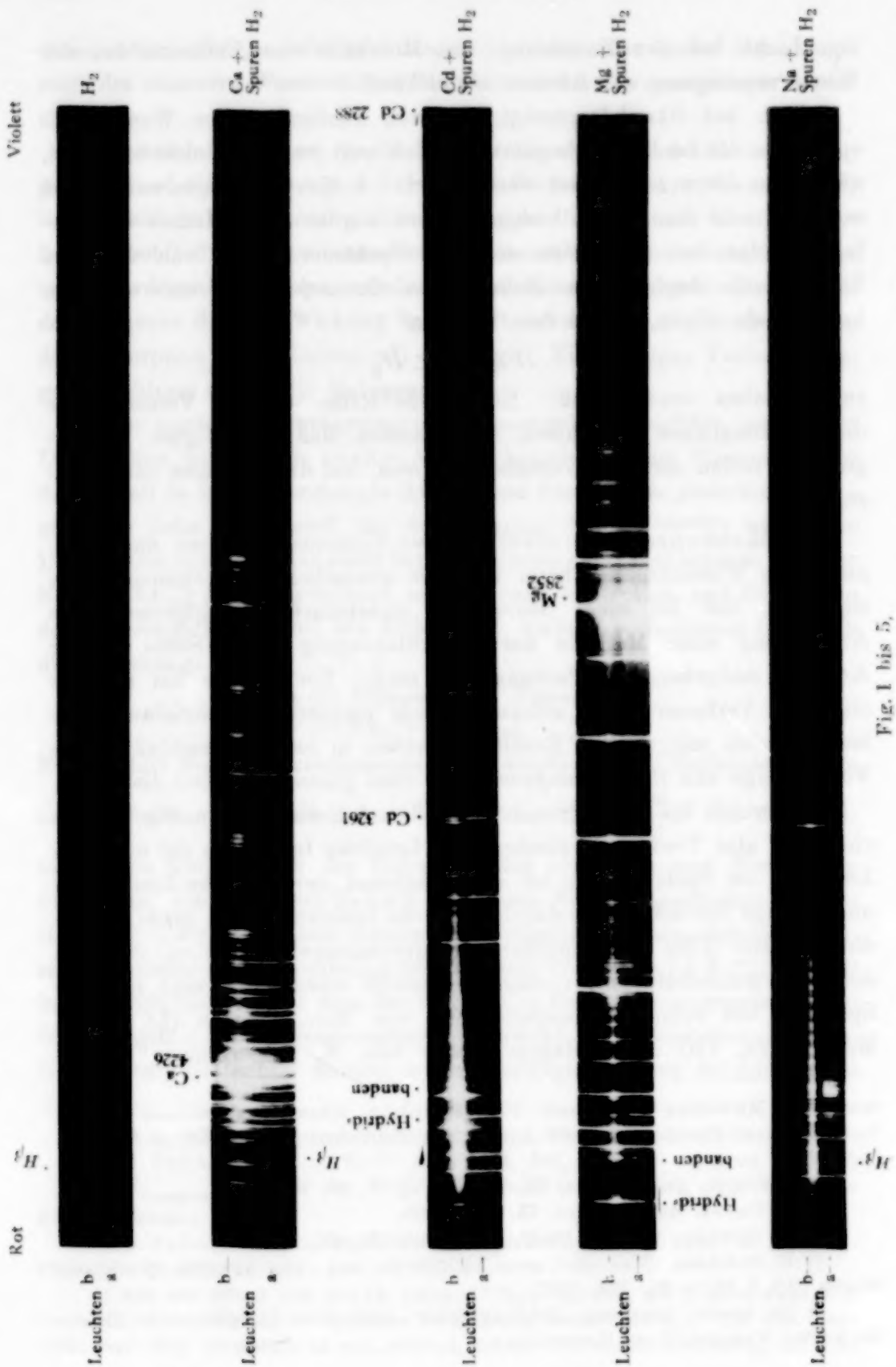

Violett
Rot
H_2
Ca + Spuren H_2
Cd + Spuren H_2
Mg + Spuren H_2
Na + Spuren H_2
Cd 2288
Cd 3261
Mg 2852
Ca 4226
Hydrid-banden
H_β
H_γ
Leuchten b a

Fig. 1 bis 5.

Fig. 1 bis 5 geben eine Anzahl solcher Spektrogramme wieder. Der Spektralbereich umfaßt das Gebiet 5000 bis 2300 Å.-E. Um die auftretenden Effekte richtig deuten zu können, ist es notwendig, zwischen

Resonanzlinien.

	in Å.-E.	in Volt		in Å.-E.	in Volt
Li	6708	1,8	Ca	6575	1,9
Na	5896	2,1		4226	2,9
K	7699	2,6	Zn	3077	4,0
				2139	5,8
Mg	4573	2,7	Cd	3262	3,8
	2853	4,3		2289	5,4

Anregung durch Elektronenstoß und Anregung durch Stoß zweiter Art zu unterscheiden. Dies ist möglich, indem man das Intensitätsverhältnis $\frac{a}{b}\left(\frac{\text{Leuchten im Innern}}{\text{Leuchten im Spalt}}\right)$ von Linien betrachtet, die einwandfrei nur durch Elektronenstoß und nicht durch Stoß zweiter Art angeregt werden. Beim atomaren Wasserstoff[1]) liegen die Verhältnisse in dieser Beziehung besonders günstig, weil dort die Resonanzspannung (Lyman α 10, 1 Volt) relativ groß ist, während die Energie, die durch Stöße zweiter Art bei den gebrauchten Metalldämpfen übermittelt wird, bedeutend kleiner ist, wie aus der Tabelle ersichtlich ist.

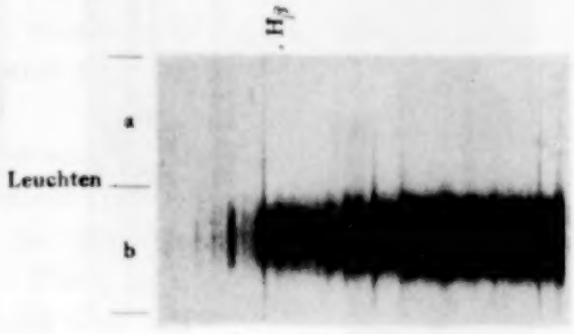


Fig. 1 a. H_β.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte lassen sich nun die auftretenden Effekte recht einheitlich beurteilen.

1. Fig. 1 zeigt das reine Wasserstoffspektrum mit dem Beginn des kontinuierlichen Spektrums zwischen H_β und H_γ und seinem charakteristischen Abfall nach Ultraviolett.

Fig. 1 a ist eine Vergrößerung der Gegend von H_β; es ist, um auch das Leuchten im Innern (a) reproduzieren zu können, nicht die Platte der Fig. 1 vergrößert, sondern eine stärker belichtete Platte. H_β mit dem Intensitätsverhältnis $a/b < 1$ benimmt sich also wie eine gewöhn-

[1]) In den vorliegenden Fällen wird immer H_β zum Vergleich herangezogen, weil seine Lage zum kontinuierlichen Spektrum besonders günstig ist.

liche Bogenlinie. Das kontinuierliche Spektrum tritt nicht im Innern, sondern nur im Leuchten am Spalt (*b*) auf. Diese Erscheinung ist bereits als Wirkung des elektrischen Feldes gedeutet worden.

2. Fig. 2 und 2a, Ca-Dampf mit geringem Zusatz von Wasserstoff. Das kontinuierliche Spektrum beginnt in der gleichen Gegend und zeigt das gleiche Verhalten wie bei reinem Wssserstoff, dagegen ist hier bei H_β das Intensitätsverhältnis $a/b > 1$, d. h. trotzdem bei *b* eine wesentlich größere Stromdichte vorhanden ist als in *a*, ist die Anregung von H_β im Innern stärker; Elektronengeschwindigkeiten von 13 Volt sind also in *b* verhältnismäßig selten; was bei Ca nicht zu verwundern ist, denn die Ionisierungsspannung von Ca beträgt nur 6 Volt. Vergleicht man Auf-

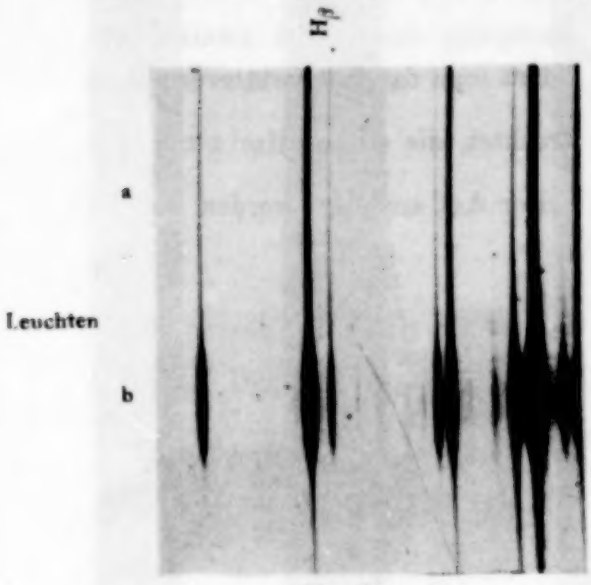


Fig. 2a. Ca.

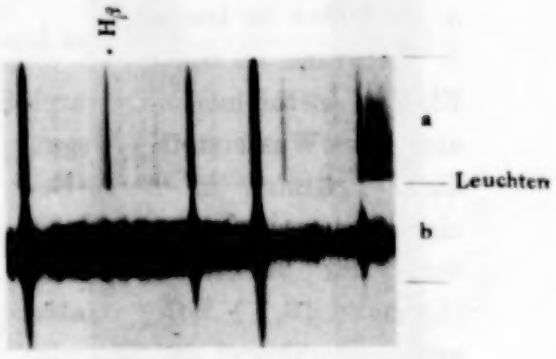


Fig. 5a. Na.

nahmen von Ca und Wasserstoff, bei denen H_β im Spaltleuchten (*b*) gleiche Intensität besitzt, so ist das kontinuierliche Spektrum im Ca intensiver als in reinem Wasserstoff. Trotzdem also beim Ca im Spaltleuchten (*b*) Elektronenanregung von 13 Volt nur spärlich vorhanden ist, weist das kontinuierliche Spektrum in bezug auf H_β eine größere Intensität auf als im Wasserstoff.

3. Fig. 5 und 5a geben das Na-Spektrum mit Wasserstoffzusatz wieder. H_β mit dem Intensitätsverhältnis $a/b > 1$ (ausgesprochene Funkenlinie) läßt auf schwache Anregung durch Elektronen (Geschwindigkeiten über 10 Volt) schließen. Das kontinuierliche Spektrum tritt nicht auf, selbst wenn man die Intensität von H_β im Spaltleuchten (*b*) groß macht. Aufnahmen von Li und K zeigen die gleichen Verhältnisse: H_β Charakter einer Funkenlinie, kein kontinuierliches Spektrum.

4. Fig. 3, Entladung in Cd-Dampf mit Zusatz von Wasserstoff. In bezug auf H_β vgl. die Anmerkung[1]). Das kontinuierliche Spektrum unterscheidet sich in seinem Intensitätsverlauf wesentlich von dem in reinem Wasserstoff und in Ca (Fig. 1 und 2). Es ist am roten Ende sehr intensiv, fällt zwischen 3400 bis 3300 außerordentlich stark ab, um dann bis etwa 2400 abzuklingen. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Zink.

5. Die Fig. 4 und 4a zeigen das Mg-Spektrum bei Zusatz von Wasserstoff. Fig. 4a ist eine Vergrößerung des Gebietes von 5000 bis 2850. H_β ist nicht zu beobachten, dagegen die Magnesiumhydridbanden (vgl. Anmerkung[1]). Das kontinuierliche Spektrum fällt in der Gegend von 3100 Å.-E. stark ab und erreicht dort sein Ende. Wenigstens ist jenseits von 2852 nach kürzeren Wellen zu nichts mehr zu beobachten.

Fig. 4a.

Deutung: Zur Deutung betrachten wir zunächst die Glimmentladung in reinem Wasserstoff. Die Balmerlinien sind im vorderen Leuchten sehr stark angeregt, Elektronengeschwindigkeiten von 10 bzw. 13 Volt aufwärts sind zahlreich vorhanden. Es ist also neben der Bildung von H_2^+ auch der Vorgang $H_2 \longrightarrow H + H^{angeregt}$, und hierunter besonders stark die Anregung von Lyman α zu erwarten. Da bei den in Frage kommenden Drucken die mittlere Zeit zwischen zwei thermischen Zu-

[1]) Während bei Li, K, Na, Ca die Balmerserie bereits bei Zusatz von wenig Wasserstoff mit merklicher Intensität auftaucht, erscheint sie bei Cd selbst bei größerem Wasserstoffpartialdruck nur sehr schwach, statt dessen werden die Hydridbanden dieser Elemente intensiv. Bei Zn, Cd, Mg darf also H_β nicht ohne weiteres zur Beurteilung der Intensität des kontinuierlichen Spektrums herangezogen werden.

sammenstößen kleiner ist als die Verweilzeit, treten also Stöße zweiter Art zwischen Wasserstoffmolekeln und angeregten Atomen auf. Diese Stöße zweiter Art können nun ihrerseits Molekeln in Atome spalten. Die „Anregungsfunktion" ist dabei wohl nicht mehr sehr stark, da die Energie von Lyman α bereits viel größer ist als die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs. Andererseits ist aber die Zahl der angeregten Wasserstoffatome groß, so daß die Ausbeute an dissoziierenden Stößen immer noch merklich groß anzusetzen ist. Die 10 Volt Anregungsenergie werden dabei zum Teil für die Dissoziation verbraucht, der Rest verteilt sich als Translationsenergie auf die drei Atome, so daß etwa 2 bis 2,5 Volt als kinetische Energie auf ein Atom treffen. Es sind also normale und angeregte Atome und Molekeln, schnell bewegte Atome und Elektronen von solchen Geschwindigkeiten vorhanden, daß unelastische Stöße mit H_2 wie mit H eine maßgebende Rolle spielen. Für die Erklärung des kontinuierlichen Spektrums läßt so die reine Wasserstoffentladung noch sehr viel Möglichkeiten offen. Das Bild ändert sich aber sofort, wenn man die Glimmentladungen in Metalldämpfen + Wasserstoff betrachtet (s. Nr. 2 bis 5 auf S. 482 sowie Fig. 2 bis 5a). Anregungsenergien über z. B. 10 Volt sind in jedem Falle, wie aus dem Aussehen der Funkenlinien der Metalle und der Balmerlinien hervorgeht, selten. Für die Anregung des in all diesen Aufnahmen trotz des geringeren Wasserstoffpartialdruckes verstärkten kontinuierlichen Spektrums kommen demnach Stöße erster Art kaum in Betracht. Es bleiben also als nächstliegende Anregungsmöglichkeit Stöße zweiter Art und als solche wesentlich nur die Resonanzlinien der betreffenden Metalle. Dabei zeigt sich weiter, daß das kontinuierliche Spektrum nur durch solche Metalldämpfe angeregt wird, von deren Resonanzpotentialen wenigstens das eine größer als 2,9 Volt (Ca) ist (s. S. 482, Nr. 2 bis 5).

Stöße zweiter Art mit einem Energieumsatz von mindestens 2,9 Volt[1]) sind also notwendige Voraussetzung für das Auftreten des kontinuierlichen Spektrums. Andererseits ist dieser kritische Wert von etwa 3 Volt ungefähr gleich der Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs. Eine Spaltung der Molekel durch eine Energieaufnahme von dieser Größe kann aber nur in dem Sinne gedeutet werden, daß die Molekel in zwei unangeregte Atome dissoziiert wird. Man kommt so zu einer Dissoziationsarbeit

[1]) Durch Berücksichtigung der thermischen Bewegung wird dieser Wert noch erhöht.

des Wasserstoffs von etwa 3 Volt[1]). Die weitere Deutung des kontinuierlichen Spektrums wird dann unabhängig davon auf anderem Wege noch einmal zu dem gleichen Werte führen.

Der primäre Vorgang bei der Anregung des kontinuierlichen Spektrums ist also die Erzeugung von unangeregten Atomen. Da die Unabhängigkeit des kontinuierlichen Spektrums vom Atomspektrum[2]) bekannt ist, bleiben noch folgende beiden Möglichkeiten:

a) Das kontinuierliche Spektrum entsteht bei der Wiedervereinigung zweier unangeregter Atome. Die Wiedervereinigung allein ergäbe aber nur eine Strahlung von $\nu = \frac{D}{h}$. (D = Dissoziationsarbeit in Volt.) Wir brauchen also noch schnell bewegte Atome mit Relativenergien, die z. B. in reinem Wasserstoff mehrere Volt betragen müssen.

b) Das kontinuierliche Spektrum ist ein Elektronenaffinitätsspektrum. Die langwellige Grenze ist dabei, wenn das Elektron vor der Vereinigung als ruhend angesehen werden konnte, durch die Beziehungen $\nu = \frac{E}{h}$ bestimmt. (E = Elektronenaffinität in Volt.)

Diskutieren wir zunächst die zweite der beiden Annahmen. Das Fehlen des kontinuierlichen Spektrums im inneren Leuchten findet danach eine Erklärung in der dort herrschenden geringen Stromdichte. Schon schwieriger ließe sich eine Erklärung für die auf S. 482 unter 2 bis 5 angeführten Erscheinungen geben. Noch weniger wird das Auftreten der langwelligen Grenze, die bei etwa 4500 Å.-E. liegt, durch ein Elektronenaffinitätsspektrum verständlich. Denn wenn überhaupt von einer Elektronenaffinität des Wasserstoffs die Rede sein soll, so muß dieselbe, wie aus dem chemischen Verhalten der Alkalihydride hervorgeht, klein sein gegenüber der der Halogene. Die langwellige Grenze müßte also im Roten liegen. Der in den Aufnahmen gefundene starke Intensitätsabfall liegt aber zwischen H_β und H_γ.

Die Annahme eines Elektronenaffinitätsspektrums gibt also keine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment. Der schwache Ausläufer des kontinuierlichen Spektrums, der sich jenseits des starken Intensitätsabfalls vom Blauen nach Seite langer Wellen erstreckt, könnte dagegen so seine Erklärung finden.

---

[1]) Thermochemische Daten weisen im allgemeinen auf einen größeren Wert hin (Langmuir, ZS. f. Elektrochem. **23**, 217, 1917; s. aber K. F. Bonhöffer, ZS. f. phys. Chem. **116**, 392, 1925).

[2]) J. Stark, l. c., und H. Schüler und K. L. Wolf, l. c.

Es bleibt also noch das Wiedervereinigungsspektrum. Dieses wird, wie im folgenden gezeigt werden soll, in der Tat den Experimenten weitgehend gerecht.

Das kontinuierliche Spektrum entsteht bei der Wiedervereinigung zweier unangeregter Atome. Nun ist Molekelbildung nach Born und Franck[1]) nur durch Strahlung oder Dreierstoß möglich. Dabei soll die Wiedervereinigung unter Strahlungsabgabe nur bei der Bildung von Molekeln aus Ionen möglich sein, weil nur dann während der Vereinigung dauernd ein elektrisches Moment vorhanden ist. Tatsächlich wird ja auch Molekelbildung aus unangeregten Atomen unter Aussendung von Strahlung nicht beobachtet. In der vorliegenden Deutung scheint sich dies zu bestätigen, indem das kontinuierliche Spektrum nur in dem Raume auftritt, wo merkliche elektrische Felder vorhanden sind[2]). Auch das von Stark[3]) beobachtete Phänomen, daß das kontinuierliche Spektrum am Kopf der positiven Schicht stark, in der negativen Schicht nur schwach oder überhaupt nicht auftritt, ordnet sich hier ein. Es liegt hier eben eine Art korrespondenzmäßiges Verbot der Strahlungsemission bei der Molekelbildung aus unangeregten Atomen (wenigstens für homöopalare Moleküle) vor, das durch elektrische Felder aufgehoben wird. Die Strahlungsabgabe bei der Wiedervereinigung zweier Wasserstoffatome im elektrischen Feld setzt sich also mit den bisherigen diesbezüglichen Erfahrungen keinesfall in Widerspruch. Ob man mit dem Einfluß des elektrischen Feldes eine anschauliche Vorstellung, etwa eine orientierende Wirkung, verbinden kann, muß zunächst noch unentschieden bleiben.

Die Energiefrage findet auf folgendem Wege ihre Lösung. Sind die Atome vor der Vereinigung als praktisch ruhend anzusehen, so setzt

---

[1]) M. Born, J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

[2]) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 253, 1917. Auf die Arbeit von J. Stark, Ann. d. Phys **54**, 89, 1917, braucht hier weniger Bezug genommen zu werden, weil infolge der Überlagerung des Balmerseriengrenzspektrums die Verhältnisse undurchsichtiger sind. Für die dort behandelten Fragen gibt die bereits zitierte Arbeit von Frl. Carst besseren Aufschluß.

[3]) Auf Intensitätszunahme des kontinuierlichen Spektrums mit wachsenden Feldern wurde bereits in der früheren Arbeit hingewiesen. Sie liefert den exakten Beweis der Abhängigkeit der Intensität des kontinuierlichen Spektrums von den Feldern, s. auch die dort reproduzierten diesbezüglichen Aufnahmen.

Bei Elektronenstoßversuchen im feldfreien Raume darf also das kontinuierliche Spektrum nicht erwartet werden. In der Tat fanden Blackett und Franck (l. c.), daß es außerhalb des Elektronenstrahls nicht auftritt. Um näher auf diese Erscheinungen einzugehen, reicht leider das experimentelle Material nicht aus. Es sind daher von uns besondere Versuche in dieser Richtung (Vakuumofen) angestellt worden, über die später berichtet werden soll.

sich nur die Dissoziationsarbeit in Strahlung um; sind sie aber gegeneinander bewegt, so addiert sich ihre kinetische Relativenergie zu der Dissoziationsenergie. Es besteht also die „Energiegleichung“:

$$h\nu = D + R_{\text{kin.}} \qquad (R_{\text{kin.}} = \text{kinetische Relativenergie.})$$

Für $R_{\text{kin.}} = 0$ ergibt sich die langwellige Grenze, und zwar zu $\nu = \frac{D}{h}$. Nun wird in den Aufnahmen die langwellige Grenze immer zwischen H_β und H_γ gefunden[1]). Berechnet man also hieraus rückwärts die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs, so findet sich ein Wert von 2,6 bis 2,9 Volt (entsprechend H_β und H_γ) hinreichend übereinstimmend mit dem Wert, auf den bereits oben auf ganz anderem Wege geschlossen wurde. Die beobachtete langwellige Grenze stimmt also mit der theoretischen Erwartung überein.

Andererseits erstreckt sich das kontinuierliche Spektrum nach Seite kurzer Wellen weiter als bis 1700 Å.-E. Dazu ist nach Gleichung 2 eine kinetische Relativenergie der Atome vor der Vereinigung nötig, die mindestens 4 Volt erreichen muß. Diese ergibt sich ganz von selbst aus den oben gemachten Annahmen. Denn in der reinen Wasserstoffentladung werden schnell bewegte, unangeregte Atome durch Stöße zweiter Art von angeregten Wasserstoffatomen erzeugt, und als weitaus überwiegend muß dabei Lyman α angenommen werden. Bei den mit Dissoziation verbundenen strahlungslosen Übergängen werden also 10 Volt frei. Davon werden 3 Volt zur Dissoziation verbraucht, der Rest verteilt sich nach dem Impulssatz als kinetische Energie auf die 3 Atome. Das Auftreten von kinetischer Energie von Beträgen, wie sie durch die Ausdehnung des Spektrums gefordert sind, ist also zwangsläufig mit den Dissoziationsvorgängen durch Stöße zweiter Art gekoppelt. Gleichzeitig ergibt sich, daß die Ausdehnung des Spektrums nach seiten kurzer Wellen im Falle der Dissoziation durch angeregte Metallatome von den Resonanzpotentialen dieser Metalle abhängen muß. Damit finden denn auch die auf S. 481 unter Nr. 1 bis 5 angeführten experimentellen Befunde ihre Erklärung. Betrachten wir zunächst die Entladung im Ca-Dampf. Von den beiden Resonanzpotentialen genügt nur das eine zur Dissoziation. Da es sehr nahe mit der Dissoziationsenergie zusammen-

---

[1]) Genauere Werte können erst durch Photometrierung der Platten gewonnen werden. Doch genügt es, auf ein Photogramm in der Arbeit von A. Carst hinzuweisen, das den starken Intensitätsfall sehr schön zeigt. Schwache Ausläufer, über die sich aber nichts Genaueres sagen läßt, finden ihre eventuelle Erklärung als Elektronenaffinitätsspektrum.

fällt, ist die Ausbeute an Stößen zweiter Art viel größer als in der reinen Wasserstoffentladung. Andererseits bleibt nur sehr wenig Translationsenergie übrig. Nun ist aber der Partialdruck des Wasserstoffs klein gegen den des Ca und die Zahl der angeregten Ca-Atome groß. Die Wasserstoffatome werden also nach der Dissoziation, bevor sie wieder mit Wasserstoffatomen zusammentreffen, noch öfter mit angeregten Ca-Atomen zusammenstoßen und von ihnen durch strahlungslose Übergänge Translationsenergie aufnehmen. Diese verteilt sich wieder nach dem Impulssatz auf die beiden stoßenden Atome. Daraus ergibt sich ein ähnlicher Verlauf des kontinuierlichen Spektrums wie in reinem Wasserstoff, verbunden mit einer Verstärkung gegenüber dem kontinuierlichen Spektrum im reinen Wasserstoff.

In Cd-Dampf kommen beide Resonanzlinien für die Dissoziation in Betracht, für eine der beiden ist in jedem Falle die Anregungsfunktion wieder groß, während für die andere, da ihre Anregungsenergie die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs bereits wieder um 2,5 Volt übertrifft, die Ausbeute an Stößen zweiter Art kleiner zu erwarten ist.

Wir erhalten so ein kontinuierliches Spektrum, das im Blauen sehr intensiv beginnt, vor der Resonanzlinie 3261 einen starken Intensitätsabfall zeigt und sich dann mit geringerer Intensität bis vor 2289 Å.-E. erstreckt. Entsprechend verhält sich Zink.

Im Magnesium endlich beträgt das eine Resonanzpotential, das zur Dissoziation genügt, 4,3 Volt entsprechend der bei 2853 Å.-E. liegenden Resonanzlinie. Daraus ergibt sich die beobachtete Ausdehnung des Spektrums bis 3000 Å.-E. [1]).

Zusammenfassend, ergibt sich: Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum entsteht bei der Wiedervereinigung zweier unangeregter Atome. Dabei geht die mit Strahlungsemission verbundene Molekülbildung aus den oben angeführten Gründen nur im elektrischen Felde vor sich. Die langwellige Grenze ergibt sich aus der Gleichung $\nu = \frac{D}{h}$. Die zur Dissoziation der Molekel in unangeregte Atome nötige Energie ist in jedem Falle durch die Resonanzpotentiale des Wasserstoffs bzw. der anregenden Metalle gegeben. Dieser Deutung ordnen sich die experimentellen Befunde zwangsläufig ein.

Im Falle der reinen Wasserstoffentladung ist der primäre Vorgang die Dissoziation der Molekel in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom

[1]) Bezüglich des Unterschiedes zu Ca s. Anmerkung 1, S. 483.

durch Stöße erster Art. Sieht man die von Lyman beobachtete Absorption des Wasserstoffs unterhalb 1000 Å.-E als dem Elektronenstoß bei 13 Volt entsprechend an, so ist diese Lichtabsorption im Gebiete kurzer Wellen insofern mit dem kontinuierlichen Emissionsspektrum in Zusammenhang gebracht, als die Differenz der langwelligen Grenze des Absorptions- und des Emissionsspektrums gleich der ersten Anregungsstufe des atomaren Wasserstoffs erwartet werden muß. Dieser Bedingung wird in der Tat genügt.

In diesem Zusammenhang sei noch auf ein kontinuierliches Bromspektrum hingewiesen, das im Roten beginnt und zwischen 4900 und 4200 Å.-E. ein Minimum aufweist[1]). Die im Blauen einsetzende Absorption scheint hier eine ähnliche Rolle zu spielen wie die Absorption des Wasserstoffs unterhalb 1000 Å.-E.

Für die Überlassung eines Hilgerquarzspektrographen sei der Notgemeinschaft, und für die Überlassung eines Sternspektrographen, der für Aufnahmen im sichtbaren Gebiet benutzt wurde, Herrn Prof. Ludendorff auch an dieser Stelle vielmals gedankt.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, November 1925.

---

[1]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 5, 189. Leipzig 1910. Eder und Valenta, Beiträge z. Photochem. u. Spektralanalys. Wien 1904.

Bemerkungen zu den kontinuierlichen Absorptions- und Emissionsspektren der Halogene.

Von **K. L. Wolf** in Potsdam.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.)

(Eingegangen am 2. Dezember 1925.)

Die kontinuierlichen Emissions- und Absorptionsspektra der Halogene werden, soweit ihre langwellige Grenze im Sichtbaren oder Ultraroten liegt, im Anschluß an die Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums als eines Wiedervereinigungsspektrums betrachtet. Als erste Anregungsstufe des Atoms wird dabei ein metastabiler p-Term angenommen.

Da die Anschauungen, die in den vorhergehenden Arbeiten[1]) über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum entwickelt wurden, nicht von bestimmten Modellvorstellungen abhängen, können sie — wenigstens auf homöopolare Moleküle — verallgemeinert werden. Im folgenden sollen die kontinuierlichen Halogenspektra unter diesen Gesichtspunkten betrachtet werden. Auf Einzelheiten kann jedoch erst später eingegangen werden, wenn mehr experimentelles Material vorliegt, das den hier interessierenden Fragen Rechnung trägt.

Beim Wasserstoff zeigte sich, daß die Molekel durch Elektronen oder Lichtabsorption nicht in zwei normale, sondern nur in ein normales und ein angeregtes Atom dissoziiert werden kann. Ähnliche Verhältnisse können bei anderen homöopolaren Molekülen erwartet werden, d. h. es müßten kontinuierliche Absorptionsbänder auftreten, die bei einer Wellenlänge einsetzen, die der Bedingung genügt: $h \cdot \nu \geqq D$[2]) + Anregungsenergie des Atoms. Beim Wasserstoff beträgt nun die Dissoziationsarbeit nur 3 (oder nach Ansicht der Chemiker 4) Volt. Andererseits beträgt aber die erste Anregungsstufe des atomaren Wasserstoffs 10 Volt. Daher liegen die diesbezüglichen unelastischen Elektronenstöße erst bei Werten von 13 Volt und die entsprechende Lichtabsorption unterhalb 1000 A.-E. Die Differenz der langwelligen Grenze dieser Absorption und der langwelligen Grenze des kontinuierlichen Emissionsspektrums, die bestimmt ist durch die Beziehung $h\nu = D$, ergibt eben diese niederste Anregungsstufe des atomaren Wasserstoffs. Diese Übereinstimmung konnte als Stütze für die Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums als Wiedervereinigungspektrum angesehen werden.

---

[1]) Siehe H. Schüler und K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **33**, 42, 1925, und **35**, 477, 1926.

[2]) D = Dissoziationsarbeit.

Umgekehrt müßte es nun möglich sein, bei Elementen, deren niederste Anregungsstufe nicht bekannt ist, auf diesem Wege deren Wert abzuschätzen.

Nun treten bei den Halogenen kontinuierliche Absorptions- und Emissionsspektra auf, die in ihrem Verhalten sehr weitgehende Ähnlichkeit mit dem Wasserstoff aufweisen. So zeigt das bei 4800 Å.-E. einsetzende kontinuierliche Jodspektrum nach Steubing[1]) dieselbe Unabhängigkeit vom Atom- und Molekülspektrum, wie sie beim Wasserstoff beobachtet wird. Ebenso wie dort ist hier der Schluß gerechtfertigt, daß das kontinuierliche Emissionsspektrum weder dem normalen Atom noch der Molekel zugehört. Es liegt nahe, es als Analogon zu dem kontinuierlichen Wasserstoffspektrum anzusehen, und erscheint daher lohnend, auch bei den anderen Halogenen auftretende kontinuierliche Emissions- und Absorptionsspektra heranzuziehen. Dabei ergibt sich neben der Deutung dieser Spektra die Möglichkeit, auf die niedersten Anregungszustände des Atoms zu schließen. Als Grundterm ist bei den Halogenen nach Hund[2]) ein Dublett-p_2-Term zu erwarten. Sieht man als niedersten Anregungszustand den metastabilen p_1-Term an, so müßte die Differenz zwischen der langwelligen Grenze des Absorptions- und Emissionsspektrums besonders klein werden, und zwar in dem Sinne, daß sie von Chlor zu Jod zunimmt, entsprechend der mit wachsender Ordnungszahl zunehmenden Termaufspaltung. Das Verhältnis der Aufspaltung ergibt sich dabei im Anschluß an die relativistischen Aufspaltungen der Röntgen-L-Terme[3]) für die Halogene zu: Cl : Br : J = 1 : 4 : 10. Andererseits konnte Dymond[4]) die kontinuierliche Absorption des Jods bei 5000 Å.-E. in dem Sinne deuten, daß unter dem Einfluß eines Lichtquants mit einer Wellenlänge $\lambda \leqq 5000$ Å.-E. das Molekül in ein normales und ein im metastabilen p_1-Zustand befindliches Atom gespalten werden. Als Termaufspaltung findet er etwa 1 Volt. Im selben Sinne spricht das Verhalten der Jodlinie 2062 Å.-E.[5]).

Wenn wir nun die Halogenspektra unter diesen Gesichtspunkten betrachten wollen, so brauchen nur die im Sichtbaren und Ultraroten liegenden kontinuierlichen Spektra berücksichtigt zu werden; wie sich aus den Dissoziationsarbeiten, die den Tabellen von Landolt-Börnstein

[1]) W. Steubing, ZS. f. Phys. **32**, 159, 1925.

[2]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925; **34**, 296, 1925.

[3]) Back und Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, S. 95, Berlin 1925.

[4]) E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.

[5]) L. A. Turner und K. T. Compton, Phys. Rev. **25**, 791, 1925.

entnommen werden können, ergibt. Zudem scheint ja die Deutung der ultravioletten kontinuierlichen Spektra als Elektronenaffinitätsspektra gesichert zu sein[1]).

Absorbiert nun ein Molekül Lichtquant von genügend großer Energie, so wird es in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom gespalten. Als Anregungszustand wird im Anschluß an Hund und Dymond der metastabile p-Term angesehen. Umgekehrt ist bei der Wiedervereinigung zweier Atome eine kontinuierliche Emission zu erwarten. Dabei ist eine Wiedervereinigung unangeregter Atome unter Strahlungsemission nur im elektrischen Felde möglich, während zur Wiedervereinigung angeregter Atome, sofern man ihnen ein elektrisches Moment zuschreibt, ein elektrisches Feld nicht erforderlich ist. Im Falle des Wasserstoffs konnte von einer Wiedervereinigung angeregter oder wenigstens eines angeregten und eines unangeregten Atoms wegen der kurzen Lebensdauer des Anregungszustandes abgesehen werden. Bei den Halogenen ist aber mit dieser Möglichkeit zu rechnen, da der niederste Anregungszustand der metastabile p_1-Term sein soll. Speziell beim Jod sei noch auf seine Empfindlichkeit gegen elektrische Felder überhaupt hingewiesen.

Die einzelnen Halogene ergeben nun folgendes Bild:

Über Chlor läßt sich, da die experimentellen Unterlagen nicht ausreichen, aus den Spektren allein nichts Eindeutiges[2]) aussagen. Dagegen ergibt sich aus der 2,35 Volt betragenden Dissoziationsarbeit und aus der bei 4990 Å.-E. einsetzenden Absorption[3]) (entsprechend 2,45 Volt) eine Termaufspaltung von 0,1 Volt, wenn man annimmt, daß Licht in einer Energie von 2,5 Volt die Molekel in ein unangeregtes Atom und ein angeregtes (mit dem Anregungszustand p_1) zerlegt.

Brom zeigt ein kontinuierliches Emissionsspektrum, das im Roten[4]) beginnt in vollkommener Übereinstimmung mit der Dissoziationsarbeit des Broms (2,0 Volt). Ihm überlagert sich ein bei 4900 Å.-E. einsetzendes[5]), bis etwa 4200 Å.-E. reichendes Absorptionsspektrum. Aus der

[1]) E. v. Angerer und A. Müller, Phys. ZS. **26**, 643, 1925; W. Gerlach und F. Gromann, ZS. f. Phys. **18**, 239, 1923; Naturwissenschaften **13**, 68, 1925.

[2]) Doch könnte das von Evershed im Grünen beobachtete kontinuierliche Spektrum sehr wohl mit dem aus der Dissoziationsarbeit bei 5400 Å.-E. zu erwartenden kontinuierlichen Emissionsspektrum identisch sein.

[3]) E. R. Laird, Astrophys. Journ. **14**, 85, 1901.

[4]) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904, S. 371 und Tafel XXI.

[5]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **5**, 189, Leipzig 1910. Nach Dale [Phil. Mag. (5) **27**, 50, 1889] reicht die Absorption bis H_β. Eder und Valenta, l. c., S. 372.

Differenz der beiden langwelligen Grenzen berechnet sich eine Termaufspaltung von 0,5 Volt. Daß das kontinuierliche Emissionsspektrum von 4200 Å.-E. an nach Seite kurzer Wellen noch einmal sehr stark zunimmt, könnte auf ein durch Überlagerung eines zweiten, durch Wiedervereinigung eines angeregten und eines unangeregten Atoms entstehendes kontinuierliches Leuchten hinweisen.

Das kontinuierliche Jodspektrum setzt bei 4800 Å.-E. ein. Ihm ist nach der Steubing[1]) ein „optisch leeres" Gebiet von etwa 200 Å.-E. vorgelagert, wohl hervorgerufen durch die bei 5000 Å.-E. einsetzende Absorption. Im Gebiete längerer Wellen ist ein kontinuierliches Emissionsspektrum, wenigstens von derselben Intensität, bisher nicht bekannt. Jedenfalls setzt das kontinuierliche Emissionsspektrum mit einem flachen Anstieg[2]) bei 4800 Å.-E. ein. Es scheint also hier die Vereinigung eines unangeregten und eines im metastabilen p_1-Zustand befindlichen Atoms die Vereinigung der normalen Atome stark zu überwiegen. Danach ist anzunehmen, daß das bei 4800 einsetzende Band immer von der bei 5000 Å.-E. beginnenden Absorption überlagert wird. Damit ist auch der flache, langwellige Anstieg, auf den Gerlach und Gromann hinweisen, verständlich. Für die Aufspaltung der p-Terme ergibt sich aus der Dissoziationswärme und der langwelligen Absorptionsgrenze ein Wert von 1,0 Volt, entsprechend dem Befunde von Dymond[3]). Daß beim Jod die mit Strahlung verbundene Vereinigung zweier unangeregter Atome nicht oder wenigstens nicht sehr intensiv aufzutreten scheint, ist jedenfalls aus seinem Verhalten gegen elektrische Felder überhaupt zu verstehen. Eine Vereinigung unangeregter Atome dürfte, wie beim Wasserstoff, nur in den elektrischen Feldern, über deren Mindeststärke sich nichts Quantitatives aussagen läßt, erwartet werden. Solche Felder schaffen aber ihrerseits durch Beeinflussung der Jodatome und Moleküle ganz neue Verhältnisse. Zusammenfassend läßt sich also sagen: Bei Chlor, wo das vorhandene experimentelle Material über kontinuierliche Spektra sehr spärlich ist, scheint ein kontinuierliches Emissionsspektrum im Grünen aufzutreten, entsprechend der Dissoziationsarbeit. Bei Brom setzt ein solches im Roten ein. Seine langwellige Grenze stimmt mit der Dissoziationsarbeit überein. Es ist analog dem kontinuierlichen Wasserstoffspektrum zu deuten. Bei

---

[1]) W. Steubing, Ann. d. Phys. **64**, 673, 1921.

[2]) W. Gerlach und F. Gromann, ZS. f. Phys. **18**, 239, 1923.

[3]) E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925; Smyth und Compton. Phys. Rev. **16**, 501, 1925. Turner und Compton (l. c.) geben als Mindestwert 0,55 Volt an.

Jod scheint andererseits nur die Vereinigung eines angeregten und eines unangeregten Atoms möglich zu sein, was aus der Empfindlichkeit des Jods gegen elektrische Felder und der langen Lebensdauer des metastabilen p_1-Terms zu verstehen ist. Ein übersichtliches Bild gibt die folgende Tabelle.

	Absorptionsspektrum	Emissionsspektrum	Dissoziationsarbeit	Termaufspaltung	Erwartetes Wiedervereinigungsspektrum	
					bei angeregten Atomen	bei unangeregten Atomen
Cl . . .	4990 Å.-E. (2,45 Volt)	(grün?)	2,35	0,1	4990	5300
Br . . .	4900 Å.-E. (2,4 Volt)	rot (1,9 Volt)	2,0	0,5	4900	6300
J . . .	5000 Å.-E. (2,5 Volt)	5000 Å.-E. (2,3 Volt)	1,5	1,0	5000	8200

Der Gang der Termaufspaltung ist in hinreichender Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Resultat. Weitere Einzelheiten über die kontinuierlichen Spektra können erst auf Grund neuer Experimente gegeben werden.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, November 1925.

Bemerkung zu der Arbeit von K. Schaposchnikow: „Newtonsche Mechanik und Lichtquanten".

[Zweite Mitteilung [1]).]

Von V. S. Vrkljan in Zagreb.

(Eingegangen am 2. Dezember 1925.)

Es wird gezeigt, wie man zu dem elementaren Drehimpuls $\frac{h}{2\pi}$ für das die elliptische Polarisation des Lichtes darstellende Lichtquant kommen kann, ohne irgendwelche Annahme über die Form des Lichtquants, auf Grund der Hypothese, daß dem Lichtquant die innere Schwingungenergie $\frac{h\nu}{2}$ zukommt, und daß die Verteilung der Masse $\frac{h\nu}{c^2}$ um die Achse des Lichtquants axialsymmetrisch ist.

In einer vor etwa einem Jahre erschienenen Abhandlung versuchte K. Schaposchnikow [2]), das Problem der Lichtquanten und der zirkularen Polarisation des Lichtes durch sie zu lösen. Bald nachher wurde vom Verfasser dieser Mitteilung die Schaposchnikowsche Idee auf elliptische Schwingungen des Lichtes erweitert [3]). Das Lichtquant wurde von beiden Verfassern als ein gerader Zylinder mit kreisförmigem bzw. elliptischem Querschnitt angenommen.

Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist zu zeigen, daß die Annahme eines Zylinders als Form des Lichtquants nicht notwendig ist, d. h. man kann auch andere Formen des Lichtquants annehmen, welche den bekannten Hypothesen:

1. die Gesamtenergie des Lichtquants muß $= h\nu$ sein, und
2. insofern es sich um die zirkulare oder elliptische Polarisation des Lichtes handelt, muß das Impulsmoment des Lichtquants im Einklang mit dem Rubinowicz-Bohrschen Auswahlprinzip $\frac{h}{2\pi}$ betragen,

entsprechen werden.

Wir setzen noch die neue Mechanik voraus, die vor einigen Monaten von K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff [4]) begründet worden ist. Nach dieser Mechanik besteht die Energie $h\nu$ des Lichtquants aus

[1]) Die erste Mitteilung ist in der ZS. f. Phys. **31**, 713—715, 1925, abgedruckt; wir werden sie hier kurz mit I bezeichnen.

[2]) K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **30**, 228—230, 1924.

[3]) l. c., I.

[4]) K. Schaposchnikow u. W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **32**, 664—672, 1925.

zwei Teilen, welche bei der Bewegung des Lichtquants mit der Grenzgeschwindigkeit c einander und deshalb $\frac{h\nu}{2}$ gleich sind. Der eine Teil ist die Energie der translatorischen Bewegung, welche dasjenige darstellt, was in der elektromagnetischen Lichttheorie als die magnetische Energie bezeichnet wird; der andere Teil ist die Energie der rotatorischen Bewegung, welcher der elektrische Anteil der Energie entspricht [1]).

Wir werden aber für den zweiten Teil der Energie allgemeiner annehmen, daß er nicht nur aus der Energie der rotatorischen Bewegung, sondern wie in I auch aus der Energie der elliptischen Schwingungsvorgänge innerhalb des Lichtquants bestehen kann, und unsere Aufgabe besteht nun darin, zu zeigen, wie man von der Schwingungsenergie $\frac{h\nu}{2}$ zu dem elementaren Impulsmoment $\frac{h}{2\pi}$ bei nach Möglichkeit allgemeineren Annahmen über die Struktur des Lichtquants als in I kommen kann. Oder, besser gesagt, wir werden zeigen, daß die Hypothese 2 eine notwendige Folge der Voraussetzung: Schwingungsenergie $= \frac{h\nu}{2}$, ist [2]).

Der Ausdruck für die Masse des Lichtquants nach dieser neuen Mechanik von K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff lautet

$$m = \frac{h\nu}{c^2}.$$

Da, wie schon erwähnt, die zirkulare Polarisation des Lichtes nach K. Schaposchnikow durch die Rotation der Masse $\frac{h\nu}{c^2}$ mit der Frequenz ν um die Achse des Lichtquants erklärt wird, so mag wie in I angenommen werden, daß die elliptische Polarisation des Lichtes durch die elliptischen Schwingungen der Masse $\frac{h\nu}{c^2}$ um die Achse des Lichtquants erklärt wird.

Wir nehmen also an, daß die Masse $\frac{h\nu}{c^2}$ axialsymmetrisch um die Achse des Lichtquants verteilt ist und elliptische Schwingungen um diese Achse vollführt. Über die Form des Lichtquants wird sonst nichts gesagt, nur verlangt man, daß jeder zur Achse des Lichtquants senkrechte Querschnitt elliptisch sein muß.

---

[1]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **34**, 402—405, 1925.

[2]) Das Vorkommen der Schwingungen innerhalb des Lichtquants vermutet auch J. K. Syrkin (ZS. f. Phys. **31**, 836—843, 1925).

Zerlegen wir das Lichtquant in sehr schmale koaxiale elliptische Ringe [1]), dann noch jeden Ring mit den zur Lichtquantachse senkrechten Parallelebenen in kürzere Teilringe, und nehmen wir an, daß sich die gesamte Masse, die sich einmal innerhalb eines solchen Teilringes befindet, immer innerhalb desselben Teilringes befinden und elliptische Schwingungen senkrecht zur Achse des Lichtquants vollführen wird. Nehmen wir weiter an, daß die Exzentrizität ε aller Ellipsen, die die Querschnitte der erwähnten Ringe bzw. Teilringe begrenzen, dieselbe ist.

Analog I folgt dann der Mittelwert von $\frac{v^2}{2}$ [2]) für eine bestimmte elliptische Schwingung (a ist die große Halbachse der inneren Grenzellipse des Querschnittes des Ringes)

$$\overline{\frac{v^2}{2}} = \pi^2 \nu^2 a^2 (2 - \varepsilon^2). \tag{1}$$

Wenn wir beide Seiten der letzten Gleichung mit der Masse eines der erwähnten Teilringe

$$dm = \varrho \,.\, d(ab) \,.\, \pi \,.\, dl = 2 a\, da \sqrt{1 - \varepsilon^2}\, \pi \varrho\, dl \tag{2}$$

multiplizieren [b ist die kleine Halbachse der inneren Grenzellipse des Querschnittes des Teilringes, dl ist die Länge des Teilringes, ϱ die mittlere Dichte der Masse des Lichtquants innerhalb eines Teilringes [3])] und das so gewonnene Produkt über alle Teilringe integrieren, so er-

---

[1]) Entsprechend Fig. 1 in der ersten Mitteilung.

[2]) v bedeutet die Geschwindigkeit der Masse an einer bestimmten Stelle der elliptischen Schwingung.

[3]) Es ist nicht notwendig, die Dichte ϱ innerhalb des ganzen Lichtquants als konstant anzunehmen. Die Dichte ϱ muß der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \frac{\partial \varrho}{\partial x} v_x + \frac{\partial \varrho}{\partial y} v_y + \varrho \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} \right) = 0$$

genügen. Da wir annehmen, daß sich die Dichte ϱ der Masse $m = \frac{h\nu}{c^2}$ an derselben Stelle mit der Zeit nicht ändert $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0 \right)$ und da ferner für die elliptische Schwingung $\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0$ gilt (ε = konst!), so geht die Kontinuitätsgleichung über in die Form

$$-\frac{y}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x} + x \sqrt{1 - \varepsilon^2} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial y} = 0,$$

deren allgemeine Lösung $\varrho = f\left(x^2 + \frac{y^2}{1 - \varepsilon^2} \right) = f(a^2)$ ist, wo f eine willkürliche Funktion bedeutet.

halten wir durch Substitution $2\pi\nu = \omega$ für die Schwingungsenergie des Lichtquants

$$E_{\text{kin}} = \omega^2 \frac{\pi}{2}(2-\varepsilon^2)\sqrt{1-\varepsilon^2}\iint \varrho\, a^3\, da\, dl. \tag{3}$$

Das Impulsmoment $p = \dfrac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \omega}$ erhält man aus der letzten Gleichung (mittels $\omega = 2\pi\nu$) zu

$$p = 2\pi^2\nu(2-\varepsilon^2)\sqrt{1-\varepsilon^2}\iint \varrho\, a^3 da\, dl. \tag{4}$$

Es läßt sich sehr leicht beweisen, daß dieser Ausdruck gleich $\dfrac{h}{2\pi}$ ist. Aus der Gleichung (3) folgt nämlich bei Beachtung, daß $E_{\text{kin}} = \dfrac{h\nu}{2}$ ist,

$$4\pi^2\nu^2 \cdot \frac{\pi}{2}(2-\varepsilon^2)\sqrt{1-\varepsilon^2}\iint \varrho\, a^3\, da\, dl = \frac{h\nu}{2}$$

oder

$$2\pi^2\nu(2-\varepsilon^2)\sqrt{1-\varepsilon^2}\iint \varrho\, a^3\, da\, dl = \frac{h}{2\pi}. \tag{5}$$

Ein Vergleich der Gleichungen (4) und (5) ergibt sofort

$$p = \frac{h}{2\pi}.$$

Wir sind also zu dem elementaren Drehimpuls $\dfrac{h}{2\pi}$ für das Lichtquant gekommen (vgl. die Hypothese 2) und wie ersichtlich, ohne irgendwelche Annahme über die Form des Lichtquants.

Zusammenfassung: Die Schaposchnikowsche Annahme einer zylindrischen Form des Lichtquants, die vom Verfasser dieser Mitteilung erweitert wurde, stellt sich als eine spezielle und willkürliche Hypothese heraus, die aber — wie es sich erweist — zur Ausführung der Idee, daß nämlich $p = \dfrac{h}{2\pi}$ eine notwendige Folge der Gleichung: Schwingungsenergie $= \dfrac{h\nu}{2}$, nicht notwendig ist. Auf Grund einer solchen Ausführung kann man also über die Form des Lichtquants nichts vermuten.

Zagreb, November 1925.

Der Tensor des Einsteinfeldes und die relativistische Perihelformel.

Von **Gerold von Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 3. Dezember 1925.)

Nach der Erwiderung auf die Arbeit des Herrn P. Lazarsfeld „Über die Berechnung der Perihelbewegung" wird die Frage erörtert, ob die Tensorgleichungen des Einsteinschen Gravitationsfeldes eine eindeutige Perihelformel bedingen. Diese Frage ist zu verneinen. Sodann folgen einige Bemerkungen zu klarerer Veranschaulichung des wesentlichen Inhalts der Allgemeinen Relativitätstheorie.

1. Auf meine mehrfachen Einwendungen gegen die relativistische Perihelformel, die darin gipfelten, aus der Einsteinschen Theorie lasse sich eine eindeutige Perihelbewegung der Planeten gar nicht ableiten, und deshalb sei die angeblich genaue Übereinstimmung[1]) des Einsteinschen Wertes mit den Beobachtungen durchaus kein Beweismittel für die Relativitätstheorie, hat neuerdings auf Anregung des Herrn F. Kottler, Herr P. Lazarsfeld in dieser Zeitschrift[2]) entgegnet. Er gelangt zwar auf neuem Wege ebenfalls zu der für die Relativitätstheorie außerordentlich ungünstigen Feststellung, daß „die Perihelbewegung des Merkur kein Argument für oder gegen die Einsteinsche Gravitationstheorie sein kann", während sie bisher bekanntlich ihre stärkste Stütze[3]) sein sollte.

2. Dagegen räume ich ein, daß ich in der Behandlung[4]) der bekannten durch die Kugelsymmetrie des (nach relativistischer Auffassung in den R_4 „eingebetteten") R_3 bedingten Formel[5])

$$ds^2 = -\lambda \sum_1^3 dx_i^2 - l\left(\sum_1^3 x_i dx_i\right)^2 - g_{44} dx_4^2 \qquad (1)$$

ein Versehen begangen habe. Da aber Herr Lazarsfeld den Kernpunkt meines Irrtums offenbar übersehen hat, sei es gestattet, das Nachstehende

---

[1]) Die Tatsache, daß diese Übereinstimmung mindestens in sehr hohem Grade zweifelhaft ist (vgl. Astr. Nachr. **214**, 41 u. 195, 1921), wird in der relativistischen Literatur zumeist übergangen. So auch in dem sehr gründlichen Werke von A. S. Eddington, „Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung" (übersetzt von A. Ostrowski und H. Schmidt), 1925, S. 125, 126.

[2]) ZS. f. Phys. **35**, 119, 1925.

[3]) Vgl. W. Pauli jun., Enc. Math. Wiss. V, 2, 732.

[4]) Astr. Nachr. **222**, 51, Formel (8) ff., 1924; ZS. f. Phys. **28**, 331, 1924, Nr. 6.

[5]) Vgl. F. Kottler, Enc. Math. Wiss. VI, 2 B, 207; ich behalte hier die von Kottler gewählten Vorzeichen und seine Definition von x_4 bei.

auszuführen, womit gleichzeitig mehrere Punkte des Problems überhaupt klarer beleuchtet werden.

λ, l, g_{44} sind ursprünglich willkürliche, gegenseitig unabhängige[1]) Funktionen von $r = (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)^{1/2}$. Ich hatte nun angesetzt[2]):

$$\left.\begin{aligned} g_{ik} &= -(\lambda + l x_i^2) \text{ für } i = k, \\ g_{ik} &= -l x_i x_k \text{ für } i \neq k, \\ g_{i4} &= 0,\ g_{44} = -\left(1 - \frac{\alpha}{r} + q\frac{\alpha^2}{r^2} + \cdots\right) \end{aligned}\right\} i, k = 1, 2, 3 \qquad (2a)$$

und

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= 1 + h\frac{\alpha}{r} + \cdots, \\ l &= \frac{j}{r^2}\frac{\alpha}{r}(1 + \cdots). \end{aligned}\right\} \qquad (2b)$$

Daraus hatte ich dann die Perihelformel

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{\pi\alpha}{a(1-e^2)}(1 - 2q - \delta + 5h + 2j) \qquad (3)$$

abgeleitet[3]).

δ ist gegeben durch:

$$|g_{ik}| = D = 1 + \delta\cdot\frac{\alpha}{r} + \varepsilon\cdot\frac{\alpha^2}{r^2} + \cdots \qquad (4)$$

Die Determinantentheorie bedingt daher:

$$\delta = 3h + j - 1. \qquad (5)$$

Ich übersah, daß durch die Entwicklungen (2b) unter gleichzeitiger Beschränkung auf die Glieder erster Ordnung[3]) in α/r die Größen λ, l, g_{44}

[1]) Abgesehen von den „Grenzbedingungen", d. h. den starken Einschränkungen, die unerläßlich sind, um die quadratische Differentialform (1) der Relativistik (ursprünglich $ds^2 = g_{ik}dx_i dx_k$) genähert dem Newtonschen Gesetz (Potential $= k^2/r$) sowie für $r \to \infty$ der speziellen Relativitätstheorie, d. h. der Kinematik der Lorentz-Transformation, anzupassen.

[2]) Mit Rücksicht auf die Grenzbedingungen (s. vorhergehende Anm.). α ist dieselbe Größe wie bei Einstein (Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie, 1916) $= \frac{2k^2}{c^2}$ (k Gaußsche Konstante, c Lichtgeschwindigkeit). Man kann auch sagen: α ist das doppelte Quadrat der in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit ausgedrückten mittleren Bahngeschwindigkeit der Erde.

[3]) ZS. f. Phys. **28**, 331, 1924, Nr. 9; Astr. Nachr., a. a. O. Formel (18). In der Natur der angewendeten Rechnung, die nur sogenannte Störungen erster Ordnung beibehält, liegt es, daß in dieser Formel Glieder mit dem Faktor α^2 vernachlässigt sind. Wir können sie nicht beobachten, weshalb ihre Erörterung jedenfalls praktisch zwecklos ist. a, die Halbachse der Planetenbahn, ist natürlich ebenso wie c in astronomischen Einheiten auszudrücken.

aufhören, willkürliche Funktionen von r zu sein. Daher war es unrichtig, wenn ich glaubte, über die drei Koeffizienten h, j und q noch willkürlich verfügen zu dürfen.

Wie sich unten im Abschnitt 5, Formel (19) zeigen wird, bestehen zwischen h und j noch engere Beziehungen als die von Herrn Lazarsfeld[1]) abgeleiteten. Und zwar ergibt sich, sobald man sich auf (2a) und (2b) festlegt, eindeutig die Lösung von De Sitter, nämlich $h = 1$, $j = 0$. Allein offenbar ist dies keine allgemeine, sondern nur eine partikulare Lösung, ebenso wie die von Schwarzschild[2]).

Daß für g_{44} eine Entwicklung nach Potenzen von α/r gewählt wurde, liegt in der Natur der Sache[3]), um die quadratische Differentialform in genäherte Übereinstimmung mit dem Energieintegral der klassischen Mechanik[4]) zu bringen. Dagegen ist allerdings meine analoge Entwicklung von λ und l sachlich nicht geboten. Da nun die für die Bewegungsgleichungen maßgebenden Christoffel-Symbole zweiter Art[5]):

$$\{ik, p\} = g^{pk}[ik, p], \tag{6}$$

aus den Differentialquotienten der g_{ik} nach den Koordinaten zusammengesetzt sind, sind mit (2b), sobald man sich auf die erste Ordnung in α/r beschränkt, λ, l und g_{44} nicht mehr gegenseitig unabhängig, sondern (abgesehen von der additiven Konstanten 1) eine und dieselbe Funktion von r, nur mit verschiedenen Konstanten multipliziert.

3. Transformiert man die Formel (1) in Polarkoordinaten[6]) r, ϑ, φ, so folgt:

$$ds^2 = -(\lambda + lr^2)\,dr^2 - \lambda r^2(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2) - g_{44}\,dx_4^2, \tag{7}$$

---

[1]) Mit Zugrundelegung einer ebenfalls bereits spezialisierten Lösung. Siehe unten Abschnitt 3, Formel (10).

[2]) Über diese vgl. Astr. Nachr. **225**, 356, 357, 1925.

[3]) Aus formellen Gründen wegen des Newtonschen Gesetzes. Denn α/r ist gleich dem doppelten Newtonschen Potential k^2/r, dividiert durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit. Die Relativitätstheorie ist zu diesem Ansatz gezwungen, denn wenn an die Stelle von dx_4^2 der gleichbedeutende Ausdruck $-c^2dt^2$ tritt, so gelangt man zu dem genannten Potential, weil sich der Faktor 2 mit dem in allen Christoffel-Symbolen auftretenden Faktor $^1/_2$ kompensiert.

[4]) Vertauschung von Dynamik und Differentialgeometrie.

[5]) Über zweimal in demselben Ausdruck vorkommende Indizes ist nach den üblichen Rechenvorschriften der Tensoranalysis bekanntlich zu summieren.

[6]) In der Zulassung dieser der Euklidischen Geometrie angehörigen Transformation liegt indessen bereits die (für den Nichtrelativisten freilich selbstverständliche) Anerkennung, daß in der Formel (1) x_1, x_2, x_3 kartesische Koordinaten im Euklidischen Raume sind, für den Relativisten also der Verzicht auf nichteuklidische Koordinaten oder auf den mitunter geäußerten Hinweis, daß sein Koordinatennetz auf der Lichtbahn beruhe.

wozu statt (2a) und (2b) natürlich gehört[1]):

$$\left.\begin{aligned} g_{11} &= -\left(1 + h\frac{\alpha}{r} + j\frac{\alpha}{r} + \cdots\right), \\ g_{22} &= -\left(1 + h\frac{\alpha}{r} + \cdots\right) r^2,\ g_{33} = g_{22}\sin^2\vartheta, \\ g_{44} &\text{ wie oben, alle übrigen } g_{ik} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Dem Ausdruck (7) entspricht[2]):

$$ds^2 = -U dr^2 - V(r^2 d\vartheta^2 + r^2\sin^2\vartheta d\varphi^2) + W dx_4^2, \tag{9}$$

worin U, V, W willkürliche Funktionen von r sind, ein Ansatz, den Herr Eddington für den allgemeinsten möglichen hält[3]).

Der Ausdruck von De Sitter, an den Herr Lazarsfeld anknüpft[4]), ist nicht so allgemein wie (9), weil er, wenn ϱ eine willkürliche Funktion von r ist,

$$\left.\begin{aligned} W &= -\left(1 - \frac{\alpha}{\varrho}\right), \\ -Vr^2 &= \varrho^2 \\ -U &= \varrho'^2\left(1 - \frac{\alpha}{\varrho}\right)^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

enthält.

Es ist also auch hier nur noch eine einzige willkürliche Funktion von r vorhanden; ähnlich wie infolge des Ansatzes (2b) bzw. (8), wenn auch verschieden davon.

Wegen g_{22} in Formel (8) folgt natürlich:

$\varrho = r\sqrt{\lambda} = r\left(1 + \frac{h}{2}\frac{\alpha}{r} + \cdots\right)$ und wegen g_{44} ist hier

$q = \frac{1}{2}h$ bzw., weil unten[5]) $h = 1$ folgt,

$q = \frac{1}{2}$, wie in der Lösung[6]) von De Sitter.

ϱ ist aber durchaus keine willkürliche Funktion von r mehr, sondern:

$$\varrho = r + q\alpha + \cdots \tag{11}$$

---

[1]) Natürlich ist mit der Formel (8) dieselbe Einschränkung der Allgemeinheit verbunden, die im Abschnitt 2 gekennzeichnet wurde.

[2]) Vgl. A. S. Eddington, a. a. O. S. 115, Formel (38, 12).

[3]) Für erwiesen hält dies der genaue Kenner der Relativitätstheorie nicht, vielmehr sagt er a. a. O. S. 115: „scheint die allgemeinste mögliche Form zu sein". Die Willkürlichkeit von W ist natürlich im Sinne von Anm. 1, S. 500 und Anm. 1, S. 501 eingeschränkt, aber jedenfalls in den Gliedern zweiter Ordnung in α/r vorhanden. Folglich ist der Koeffizient q damit nicht festgelegt.

[4]) P. Lazarsfeld, ZS. f. Phys., a. a. O. Formel (3).

[5]) Abschnitt 5, Formel (19).

[6]) Astr. Nachr. **222**, 53, Formel (22), 1924.

Da α^2 praktisch verschwindet, außer in g_{44}, heißt dies relativistisch ausgedrückt: Die Metrik des durch die Koordinaten ϱ, φ, ϑ, x_4 bestimmten Raumes besteht darin, daß sich der transformierte Radiusvektor ϱ der Planetenbahn vom Radiusvektor r um die geringfügige Konstante $\alpha/2$ unterscheidet[1]). Der Nichtrelativist würde sagen: Der Relativist mißt, seiner Theorie zuliebe, alle Radiusvektoren im Sonnensystem um 1,5 km falsch, was selbstverständlich der astronomischen Beobachtung entgehen muß.

4. Der Kernpunkt der Frage liegt aber in der Heranziehung[2]) der Gleichungen für die Tensorkomponenten des Einsteinfeldes. Diese sind bekanntlich[3]):

$$G_{ik} = -\frac{\partial}{\partial x_p}\{ik, p\} + \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k}\log\sqrt{D} + \{ip, q\}\{kq, p\} - \{ik, p\}\frac{\partial}{\partial x_p}\log\sqrt{D}\,^4), \tag{12}$$

wozu

$$G_{ik} = 0 \tag{13}$$

tritt, was aber lediglich eine Hypothese bzw. ein Postulat Einsteins ist. Auch nach relativistischer Ansicht ist ungewiß[5]), ob nicht statt (13)

$$G_{ik} = \gamma g_{ik} \tag{14}$$

zu setzen ist, worin γ eine sehr kleine Konstante ist

Eine allgemeine Methode, die partiellen Differentialgleichungen (12), (13) zu integrieren, gibt es bekanntlich nicht. Man ist darauf angewiesen, Probeansätze nach Art von (1), (7), (9), (10) zu machen.

---

[1]) D. h. um etwa 1,5 km. Dem entspricht $\alpha^2 \sim 0{,}03$ mm, woraus deutlich erhellt, weshalb es keinen Zweck hat, in der Perihelformel Glieder zweiter Ordnung mitzunehmen.

[2]) Was ich versäumt hatte, in der stillschweigenden Voraussetzung, diese in den Einsteinschen Bewegungsgleichungen implizite schon mitgenommen zu haben. Vgl. Astr. Nachr. **222**, 49, Anm. 3.

[3]) Vgl. z. B. Eddington, a. a. O. S. 112, 113, Formeln (37, 2) und (37, 3).

[4]) Wegen D vgl. oben Formel (4). Die beiden ersten Glieder rechts sind erster Ordnung in α, die beiden letzten zweiter Ordnung, verschwinden daher gegen die beiden ersten.

[5]) Vgl. z. B. Eddington, a. a. O. S. 113 (37, 4) und S. 114. „Einstein aber behauptet, daß sich die möglichen Werte der g_{ik} auf solche beschränken die den Gleichungen (37, 3) — d. h. Formel (13) des Textes — genügen."

Eddington hat die G_{ik} bereits in einer Form berechnet, die wir hier sofort benutzen können. Er geht von dem Ansatz[1]) aus:

$$ds^2 = -e^{\sigma}dr^2 - e^{\mu}(r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2\vartheta\, d\varphi^2) - e^{\nu}dx_4^2. \tag{15}$$

Er erhält damit[2]), wenn wir hier nur die Glieder erster Ordnung beibehalten[3]):

$$\left.\begin{aligned} G_{11} &= \mu'' + \frac{1}{2}\nu'' + \frac{2}{r}\mu' - \frac{1}{r}\sigma', \\ G_{22} &= 2r\mu' + \frac{1}{2}r(\nu' - \sigma') + \frac{1}{2}r^2\mu'', \\ G_{33} &= G_{22}\sin^2\vartheta,\ G_{44} = -\left(\frac{1}{2}\nu'' + \frac{1}{r}\nu'\right), \\ &\text{übrige } G_{ik} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Eddington fügt hinzu, daß wegen einer zwischen G_{11}, G_{22} und G_{44} bestehenden identischen Relation das Verschwinden dieses Tensors nur zwei Gleichungen zwischen den drei Unbekannten μ, ν, σ liefert: „es gibt daher eine unendliche Reihe partikularer Lösungen, die sich durch die Wahl der dritten Gleichung zwischen μ, ν, σ, die in unserem Ermessen liegt[4]), unterscheiden".

Schon hieraus folgt ohne weiteres, daß für die allgemeine Lösung des Problems die Perihelformel nicht eindeutig sein kann. Allerdings muß ν wegen des Newtonschen Gesetzes in erster Ordnung $\cong -\frac{\alpha}{r}$ gesetzt werden, darüber hinaus bleibt die Funktion ν willkürlich. Wählt man sie genau $= -\frac{\alpha}{r}$, so folgt natürlich $q = \frac{1}{2}$. Um jedoch $q = 0$ zu erhalten, braucht man einfach $\nu = -\frac{\alpha}{r} - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2}{r^2} - \cdots$ zu setzen[5]).

5. Um (16) in Übereinstimmung mit (7) und (8) zu bringen, hat man

$$\mu = h\frac{\alpha}{r} + \cdots,\ \nu = -\frac{\alpha}{r} - \cdots,\ \sigma = (h+j)\frac{\alpha}{r} + \cdots \tag{17}$$

---

[1]) A. a. O. S. 133, mit Rücksicht auf die Grenzbedingungen. Das Vorzeichen des letzten Gliedes mußte umgekehrt werden, weil ich $x_4 = c\cdot\sqrt{-1}\cdot t$ vorausgesetzt habe.

[2]) Eddington, a. a. O. S. 134, Formel (43, 5).

[3]) Vgl. Anm. 1 und 4, S. 503.

[4]) Sperrung von mir.

[5]) Deshalb ist q tatsächlich innerhalb der Theorie willkürlich und nicht von h oder j abhängig. Auch ein von Null oder $^1/_2$ erheblich verschiedenes q wird sich in den G_{ik} nicht merklich auswirken, solange nicht etwa $q \sim \frac{1}{\alpha}$ wird, was natürlich nicht in Betracht kommt.

einzusetzen[1]). Dann folgt aus (16) bis einschließlich erster Ordnung[2]):

$$\left.\begin{aligned} G_{11} &= \frac{\alpha}{r^3}(-1+h+j), \\ G_{22} &= \frac{\alpha}{2r}(1+j-h). \\ G_{44} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die Nullsetzung von G_{11} und G_{22}[3]) liefert zwingend:

$$h = 1, \quad j = 0, \tag{19}$$

womit die Behauptung im Abschnitt 2 bewiesen ist[4]).

Über die Glieder zweiter Ordnung in α/r läßt sich auf Grund der Einsteinschen Feldgleichungen offenbar überhaupt nichts aussagen, da es ja vollkommen freisteht, zu den rechten Seiten der Substitutionen (17) völlig beliebige Glieder zweiter Ordnung hinzuzufügen. Mit anderen Worten: der Koeffizient q, der einem Gliede zweiter Ordnung angehört, ist und bleibt unbestimmt[5]). Dies vom Standpunkt der Einsteinschen Theorie aus; des weiteren aber vermag niemand zu beweisen, daß die Tensorgleichungen (12) und (13) der Wirklichkeit entsprechen.

Mit dem Ansatz (7) und (8) wird somit wegen (19) und (5) die Perihelformel (3) zu

$$\Delta\,\bar{\omega} = \frac{2\pi\alpha}{a(1-e^2)}(2-q), \tag{20}$$

worin q theoretisch durchaus unbestimmt bleibt und nur praktisch in die Grenzen eingeschlossen ist, die durch die astronomische Beobach-

---

[1]) Natürlich schränkt man hiermit das Problem genau so ein wie durch (7) und (8). Selbstverständlich steht es frei anzunehmen, daß in (17) noch Glieder zweiter und höherer Ordnung in α/r vorkommen.

[2]) $\mu' = -h\frac{\alpha}{r^2}, \nu' = \frac{\alpha}{r^2}, \sigma' = -(h+j)\frac{\alpha}{r^2}, \mu'' = 2h\frac{\alpha}{r^3}, \nu'' = -2\frac{\alpha}{r^3}$.

[3]) G_{33} liefert nichts Neues. Natürlich ist die „Richtigkeit" von (18) ebenso problematisch und unerwiesen wie die von (12) und (13). Lehnt man die letzteren ab, so kann man mit beliebigen Werten von h und j operieren. Vgl. S. Mohorovičić, Astr. Nachr. **223**, 81 ff., 1924; **223**, 234 ff., 1925; **224**, 293 ff., 1925; G. v. Gleich, ebenda **225**, 353 ff., 1925.

[4]) In Übereinstimmung mit De Sitter. Dagegen widerspricht die Formel (19) der Einsteinschen wie der Schwarzschildschen Lösung (die bekanntlich $h = 0, j = 1$ verlangen; vgl. auch Astr. Nachr. **225**, 356, 357, 1925). Dies ist eine Folge der Einschränkung, die durch (17) in dem allgemeinen Ansatz (15) vorgenommen wurde.

[5]) Die verschiedenen Werte von q ergeben hier Herrn Eddingtons unendliche Reihe partikularer Lösungen.

tung für $\Delta\tilde{\omega}$ gezogen sind. Mit $q = \frac{1}{3}$ erhält man natürlich den Einsteinschen Wert, der bekanntlich zuerst von P. Gerber in der Form[1])

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{6\pi\cdot\mu}{c^2 a\,(1-e^2)}, \quad \mu = 4\pi^2 a^3 T^{-2} \tag{21}$$

gefunden wurde.

6. Von entscheidender Bedeutung ist weiterhin die Untersuchung der Frage, wie sich „Transformationen der Koordinate r allein" auf die Perihelformel auswirken. Um das Newtonsche Gesetz nicht zu zerstören, ist die Wahl solcher Transformationen stark eingeschränkt. Die Transformation[2])

$$r = r_1\left(1 + b\frac{\alpha}{r_1} + c\frac{\alpha^2}{r_1^2} + \cdots\right) \tag{22}$$

$\left(b, c \text{ beliebige Zahlenfaktoren} \ll \frac{1}{\alpha}\right)$ ändert, wie man sich leicht überzeugt, h und j überhaupt nicht. Auch die Determinante D und die G_{ik} ändern sich in den Gliedern erster Ordnung nicht; somit bleibt δ ungeändert. Dagegen wird

$$g_{44} = -\left(1 - \frac{\alpha}{r} + q\frac{\alpha^2}{r^2} + \cdots\right)$$

zu

$$-\left[1 - \frac{\alpha}{r_1}\left(1 - b\frac{\alpha}{r_1} - \cdots\right) + q\frac{\alpha^2}{r_1^2}\left(1 - 2b\frac{\alpha}{r_1} - \cdots\right) + \cdots\right].$$

d. h. an die Stelle von q tritt

$$q_1 = q + b. \tag{23}$$

Durch die in der Relativitätstheorie jederzeit freigestellte[3]) Transformation (22) kann also q nach Belieben geändert werden, einerlei, ob man von der De Sitterschen oder der Schwarzschildschen Lösung ausgeht. Gleichzeitig wird die Perihelbewegung um $2b\,\frac{\pi\alpha}{a(1-e^2)}$ (d. h. für Merkur um etwa $b\,.\,28''$ säkular) kleiner. Überdies überzeugt man sich mühelos, daß unter Beiseitelassung aller Relativitätstheorie die

---

[1]) P. Gerber, Ann. d. Phys. **52**, 442, 1917; zuerst veröffentlicht 1898 bzw. 1902; vgl. a. a. O. S. 415, Anm. 1. Die Gerbersche Formel gehört in die Reihe der Perihelformeln, in denen die Lichtgeschwindigkeit als Parameter auftritt. Vgl. F. Tisserand, Mécanique céleste IV, chap. 28, 1896; J. Zenneck, Enc. Math. Wiss. V, 1, S. 46—51.

[2]) Sie entspricht der Formel (11) oben. Hierunter fällt auch der Übergang zu den sogenannten isotropen Polarkoordinaten der Relativitätstheorie (Eddington, a. a. O. S. 132). Man hat nur $b = {}^1/_2$ zu setzen.

[3]) Vgl. z. B. P. Lazarsfeld, a. a. O. Bemerkung unmittelbar vor seiner Formel (3).

Anwendung[1]) der Transformation (22) auf das Energieintegral der elliptischen Bewegung $\dot{r}^2 + r^2\dot{w}^2 = k^2\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right)$ dieses in

$$\dot{r}_1^2 + r_1^2\dot{w}_1^2 = k_1^2\left[\frac{2}{r_1}\left(1 - \frac{b\alpha}{r_1}\right) - \frac{1}{a}\right]$$

ändert, worin k_1^2 sich von k^2 nur um eine Größe der Ordnung k^4/c^2 unterscheidet. Das vom Newtonschen Werte $\frac{k^2}{r}$ in $\frac{k^2}{r}\left(1 - \frac{b\alpha}{r}\right)$ geänderte Potential bedingt eine Perihelbewegung von

$$\Delta\tilde{\omega} = -2b\frac{\alpha\pi}{a(1-e^2)}. \tag{24}$$

Es liefert also $b = -1$ bzw. $= -\frac{5}{4}$ annähernd die E. Grossmannschen Werte, $b = -\frac{3}{2}$ den Leverrier-Newcombschen Wert.

7. Die durch (1), (2a), (2b) bzw. (7), (8) definierte partikulare Lösung, die zu (19) führt, ist wegen $j = 0$, $l = 0$ tatsächlich identisch mit:

$$ds^2 = -\lambda(dr^2 + r^2 d\vartheta^2 + r^2\sin^2\vartheta\, d\varphi^2) - g_{44}dx_4^2. \tag{25}$$

Bezeichnet man die Geschwindigkeit des Planeten mit v, so ist der Ausdruck in der Klammer $= v^2dt^2$. Kehrt man nun das Vorzeichen von ds^2 um[2]), so bleibt wegen $h = 1$ und wegen $x_4 = c\sqrt{-1}t$

$$\frac{ds^2}{c^2dt^2} = \frac{v^2}{c^2}\left(1 + \frac{\alpha}{r}\right) + 1 - \frac{\alpha}{r} + q\frac{\alpha^2}{r^2} \tag{26}$$

Aus dem elliptischen Werte[3]) $v^2 = k^2\left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right)$ folgt wegen $\alpha = 2\frac{k^2}{c^2}$ sofort:

$$\frac{\alpha}{r} = \frac{v^2}{c^2} + \frac{k^2}{ac^2}. \tag{27}$$

Da (nebenbei bemerkt) $\frac{\alpha}{r}$ in g_{44} verbunden mit der dimensionslosen Zahl 1 vorkommt, also in der Relativitätstheorie selbst dimensionslos sein muß, obwohl es einem Geschwindigkeitsquadrat entspricht, ist die Relativitätstheorie gezwungen, der — offenbar von der Masse des Zentralkörpers abhängigen — Größe α die Dimension einer Länge zuzuteilen. Auf diese Weise ist der relativistische Ausdruck „Gravitationsradius“ entstanden, der die Massen mit dem Längenmaße mißt[4]).

[1]) Der Raum hört damit auf, euklidisch zu sein.

[2]) Das Vorzeichen von ds^2 ist lediglich Sache konventioneller Festsetzung. Vgl. Eddington, a. a. O. S. 29.

[3]) Durch das Einsetzen elliptischer Werte verzichtet man auf die Mitnahme der Glieder mit α^2.

[4]) Während (27) eigentlich das Energieintegral ist, das eine Beziehung zwischen Geschwindigkeit, Masse und Radiusvektor herstellt.

Setzt man (27) in (26) und vernachlässigt die Glieder[1]) von der Ordnung $\frac{v^4}{c^4}$, so folgt:

$$\frac{ds^2}{c^2\,dt^2} = 1 - \frac{k^2}{ac^2} = 1 - \frac{v_0^2}{c^2},$$

wenn v_0 die mittlere Bahngeschwindigkeit ist. Daher ist

$$\frac{ds}{c\,dt} = \sqrt{1 - \frac{v_0^2}{c^2}} \tag{28}$$

oder $\frac{ds}{c\,dt} = \cos\psi$, wenn

$$\sin\psi = \frac{v_0}{c} = \frac{k}{c\sqrt{a}} \tag{29}$$

die „individuelle" Aberrationskonstante[2]) für den betreffenden Planeten bedeutet. In dieser Vereinfachung läuft die allgemeine Relativitätstheorie darauf hinaus, daß der Euklidische dreidimensionale Raum unangetastet bleibt, daß aber festgesetzt wird: Die Einsteinsche Zeit („Eigenzeit") verhält sich zur natürlichen, nichtrelativistischen Zeit wie $\sqrt{1 - \frac{v_0^2}{c^2}}$ zu 1. Im Laufe eines Jahrhunderts weicht somit die „Eigenzeit" des Merkur um 80,7^s, die der Erde um 31,2^s, die des Neptun um 10,4^s von der Newtonschen Zeit ab. Der Nichtrelativist fragt deshalb unwillkürlich, ob wir Erdbeobachter z. B. die Bewegungen des Merkur nach der „Eigenzeit" der Erde oder nach der des Merkur oder vielleicht nach einer Kombination beider Zeiten beobachten, die sich andauernd ändert.

Vernachlässigt man die Bahnexzentrizität, so folgt aus (27)

$$v_0^2 = v^2 = \frac{k^2}{r} \quad \text{und} \quad \frac{v_0^2}{c^2} \simeq \frac{k^2}{c^2 r} = \frac{1}{2}\frac{\alpha}{r}.$$

Da die allgemeine Relativitätstheorie die Lichtgeschwindigkeit[3]) im Gravitationsfelde zu

$$c \simeq c_0\left(1 - \frac{\alpha}{r}\right) \simeq c_0\left(1 - 2\frac{v_0^2}{c^2}\right) \simeq c_0\left(\sqrt{1 - \frac{v_0^2}{c^2}}\right)^4$$

annimmt, so könnte man sagen: Das Maß für den Ablauf der Einsteinschen Zeit ist eine verhältnismäßig einfache Funktion, entweder der

---

[1]) Da man q schlechterdings nicht kennt, ist strenggenommen ihre Mitnahme zwecklos.

[2]) Diese Größe würde für den Beobachter auf dem betreffenden Planeten den Betrag der Aberration bedingen.

[3]) Vgl. Eddington, a. a. O. S. 132, Formel (43, 4).

Planetengeschwindigkeit oder eine solche der örtlichen Lichtgeschwindigkeit in der betreffenden Entfernung vom Sonnenmittelpunkt.

Anders ausgedrückt: Man hat nur statt des Radiusvektors r die unabhängige Variable t einer entsprechenden, geeigneten Transformation zu unterwerfen [1]).

Etwas Sicheres über jene örtliche Lichtgeschwindigkeit wissen wir vorläufig nicht. Wäre sie [2]) $c = \frac{c_0}{\cos \psi}$, so würde die Einsteinsche Zeit identisch mit der Newtonschen Zeit, womit die Relativitätstheorie viel von ihrem für den Nichtrelativisten paradoxen Inhalt verlieren würde. Daß eine solche Hypothese [3]), die gleichbedeutend ist mit der etwas allgemeineren Annahme

$$c = c_0\left(1 + \frac{m}{r}\frac{k^2}{c^2} + \cdots\right) \tag{30}$$

(m ein Zahlenfaktor), sowohl die Perihelformel [4]) und in Verbindung mit dem einfachen, auf das Lichtquant ausgedehnten Newtonschen Gesetz auch die Formel der Lichtablenkung beeinflussen würde, ist klar. Was letztere anbelangt, so würde die Lichtablenkung [5]) am Sonnenrande

$$L = 2\,\frac{k^2}{c^2}\,\frac{1+m}{S} = (1+m)\,.\,0{,}878''. \tag{31}$$

Ähnlich würde die Rotverschiebung [6]) der Spektrallinien

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\,m\,\frac{k^2}{c^2\,S},$$

d. h. für Licht von 4000 Å: $8{,}5\,.\,m\,.\,10^{-8}$ Å. Daraus und aus den Beobachtungen könnten vielleicht die notwendigen Grenzen für m und damit die endgültige Gestalt der Formel (30) vom Standpunkt der klassischen Mechanik ermittelt werden.

Endlich mag noch darauf hingewiesen werden, daß anscheinend die Relativisten nicht völlig im reinen sind, was ihr ds eigentlich physikalisch vorstellt. Mit bloßen Worten wie „Intervall der Raumzeitwelt" ist wenig gewonnen. Offenbar ist ds nur dann [7]) eine wirklich

---

[1]) Vgl. Astr. Nachr. **222**, 56, 1924.

[2]) Vgl. Formel (29).

[3]) Für die ich mich nicht ohne weiteres einsetzen möchte, wenn es auch in Analogie mit der Schallgeschwindigkeit einleuchtend wäre, daß c von einem örtlichen Zustande des Äthers abhinge.

[4]) Vgl. ZS. f. Phys. **28**, 333, 1924.

[5]) Ebenda **25**, 244, 1924, Formel (24); S ist der Sonnenhalbmesser.

[6]) Ebenda, S. 245.

[7]) Im übrigen ist ds ein abstraktes rein mathematisches Gebilde, dessen Realität je nach dem philosophischen Standpunkt verschieden beurteilt werden wird.

physikalische, d. h. unserer Beobachtung zugängliche Größe, wenn [z. B. in (25)] entweder λ oder g_{44} gleich Null ist. Dann ist nämlich ds ein Bogenelement im R_3, wobei für $\lambda = 0$ das klassische Energieintegral, für $g_{44} = 0$ die elementare Formel für das Bogendifferential übrigbleibt.

Die nichteuklidische Berechnung der Planetenbahnen wird der Anhänger der klassischen Mechanik um so lieber dem Relativisten überlassen, als bekanntlich die Relativitätstheorie schon das in der klassischen Mechanik so klare und durchsichtige Zweikörperproblem nicht bemeistern[1]) kann und bis jetzt nur das Gravitationsfeld eines einzelnen im Raume festen Massenpunkts zu behandeln imstande ist, während doch ursprünglich diese Theorie die Physik dadurch auf einen höheren Standpunkt zu heben gedachte, daß sie mit völlig beliebig bewegten Koordinatensystemen arbeiten wollte.

Zusammenfassend dürfte endgültig feststehen: Die relativistische Perihelformel ist nach den Grundlagen der allgemeinen Relativitätstheorie nicht eindeutig. Welchen Wert auch schließlich verfeinerte Beobachtungen für die Anomalie des Merkurperihels ergeben werden, ein überzeugender Beweis für die Einsteinsche Theorie, vor allem für die Gleichungen der Tensorkomponenten des Einsteinfeldes, kann damit nicht erbracht werden.

Ludwigsburg, 2. Dezember 1925.

---

[1]) Eddington, a. a. O. S. 136: „Das Zweikörperproblem bleibt also in der Einsteinschen Theorie eine unerledigte Herausforderung an die Mathematiker."

Intensitätsmessungen in Bandenspektren.

Von **Rudolf Sewig** in Bonn.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 3. Dezember 1925.)

Nach neuem Verfahren wird der Intensitätsverlauf in einigen Stickstoff- und Cyanbanden gemessen und diskutiert.

In der Mehrzahl der bisherigen Intensitätsmessungen von Spektrallinien hat man sich bekanntlich der okularen Schätzung der Schwärzung der Linien auf einer photographischen Platte bedient. So hat z. B. Haferkamp[1]) zum erstenmal die Intensitätsverteilung in der Cyanbande 3883 ermittelt, wobei er mit dem so primitiven Verfahren alles nur Denkbare erreichte. Da aber die Linien, die er vergleicht, nicht alle auf dem geradlinigen Teil der Plattencharakteristik liegen, sondern z. B. um die Nullinie herum meistens unterexponiert sind, so sind die Intensitätsmessungen in Wirklichkeit nur Schwärzungsmessungen, in denen noch die nicht konstante Gradation der photographischen Platte steckt. Kritische Betrachtung und Berücksichtigung bei der Messung erfuhr dieser Fehler erst bei Frerichs und Frl. Fassbender[2]) an den durch Weber ausgewerteten Intensitätskurven der Kupferbanden und negativen Stickstoffbanden. Gegen das Vergleichen verschiedener Platten, wie es gelegentlich bei Haferkamp vorkommt, sowie gegen die Methode des „Schwärzungsmarken-Druckens", die noch Goos[3]) in seiner Arbeit über das Viellinienspektrum des Wasserstoffs verwendet, ist immer einzuwenden, daß dadurch der „Intermittenzeffekt" in die Messungen hineingebracht wird, über dessen Einfluß die Meinungen sehr auseinandergehen[3]). Das erste[4]) von allen diesen Fehlern freie Verfahren[5]) stammt von Dorgelo. Das Verfahren wurde von Frerichs[6]) so abgeändert, daß es auch im Ultraviolett und in Verbindung mit dem astigmatischen Konkavgitter verwendbar wurde. Leider macht aber die Benutzung einer Mattscheibe bei schwach emittierenden Lichtquellen sehr lange Belichtungszeiten

[1]) J. W. Haferkamp, Diss. Bonn 1909.

[2]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **20**, 170, 1923; M. Fassbender, Diss. Bonn 1924, und ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924.

[3]) F. Goos, ZS. f. Phys. **31**, 229, 1925.

[4]) Abgesehen von der direkten Energiemessung mit Bolometer oder Thermosäule, die aber bisher in der Hauptsache nur im Ultrarot, in einigen wenigen Fällen, z. B. von Pflüger, auch im Ultraviolett, angewendet wurden.

[5]) H. B. Dorgelo, Diss. Utrecht 1924; ZS. f. Phys. **22**, 170, 1924.

[6]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **31**, 305, 1925.

nötig. Außerdem ist es umständlich, damit in der Abneyschen Gitteraufstellung[1]) in höherer als der ersten Ordnung zu arbeiten, da das Raster oder doch das optische Bild desselben immer in der Tangente zu der Kassette liegen muß. Das vorliegende, speziell zur Intensitätsmessung bei großer Dispersion geeignete Verfahren hat Frerichs[2]) erdacht. Es wurde von Herrn Frerichs und mir gemeinsam zur Intensitätsmessung in Bandenspektren durchgebildet und hat sich dafür gut bewährt. Der Gang der Empfindlichkeit der photographischen Platte mit der Wellenlänge braucht nicht berücksichtigt zu werden, da der Gesamtmeßbereich sich bei der Cyanbande 3883 über 20 Å.-E., bei der Cyanbande 4216 über 31 und bei der N^+-Bande 3914 nur über etwa 45 Å.-E. erstreckt. Die so angestellten Messungen an der negativen Stickstoffbande 3914 und den Cyanbanden 3883 und 4216 bilden den Inhalt der vorliegenden Abhandlung.

Die Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Konen im Sommer und Herbst 1925 im Bonner Physikalischen Institut ausgeführt. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat finanziell das Zustandekommen der Arbeit ermöglicht. Ihr und der Helmholtzgesellschaft sei auch an dieser Stelle gedankt.

1. Fehlerquellen: Wesentliche Fehlerquellen sind:

a) Fehler, die durch die Methode bedingt sind:

1. Die Ungenauigkeit der Eichung (Festlegung der Abschwächungsfaktoren der Drahtnetze).
2. Die Fehler der photographischen Platte.
3. Die Fehler beim Photometrieren.
4. Ungenauigkeit im Mitteln der Werte, durch die die Schwärzungskurven hindurchgelegt werden.

b) Fehler, die nicht an der Methode liegen:

1. Unaufgelöste Linien nahe der Kante.
2. Unaufgelöste Feinstruktur.

Die Fehler beim Eichen der Drahtnetze sind in der erwähnten Arbeit ausführlich diskutiert. Der Mittelwert wird kaum um 2 bis 3 Proz. falsch sein.

Die Fehler der photographischen Platte fallen sehr stark ins Gewicht. Ihre Ursachen sind die Unregelmäßigkeiten im Korn, die bei schmalen Linien immerhin in Betracht kommende Korngröße und die Schleierschwärzung. Alle diese Umstände stören nicht so sehr bei gut

[1]) H. Konen, ZS. f. wiss. Phot. **1**, 325, 1903.
[2]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **35**, 524, 1926.

durchexponierten Linien, als bei dem gerade interessantesten Teil des Bandenspektrums, den der Umgebung der Nullinie angehörenden sehr schwachen Linien, die häufig auch bei stundenlangen Belichtungszeiten in extremer Unterexposition erscheinen. Bei den schwachen Linien liegt der Wert der Schleierschwärzung in der Größenordnung der Schwärzungen der Linien selbst. Man kann aber auch da die Schwärzungskurven relativ gut bestimmen, da ihre Form durch die zahlreicher durchexponierter Linien gut bekannt ist.

Die Fehler beim Photometrieren sind bei entsprechender Behandlung des Photometers von so kleiner Größenordnung, daß sie praktisch nicht in Betracht kommen. Zum Photometrieren wurde das photoelektrische Mikrophotometer von Koch und Goos benutzt, welches das Institut einer Stiftung der Helmholtzgesellschaft und der Notgemeinschaft verdankt.

Sehr wesentlich sind die Fehler, die durch mangelhafte Auflösung der Linien nahe der Kante, durch Überlagerungen und durch unaufgelöste Feinstruktur entstehen. Theoretisch sind ja die Schwärzungen zweier Linien schon gefälscht, wenn das in ihrer Mitte liegende Minimum nicht ganz bis zur Schleierschwärzung herunterkommt; praktisch kann man jedoch noch die Schwärzungen von viel enger benachbarten Linien als genügend richtig annehmen, wie folgende Überlegung zeigt. Man kann nämlich die Schwärzungskurven der einzelnen Linien (die im Idealfall einer Funktion e^{-x^2} entsprechen) durch ein Paar zum Maximum symmetrische gerade Linien annähren. Bezeichnet nun b die Breite jeder Linie und a ihren gegenseitigen Abstand, so zeigt die Fig. 1, daß für alle $a \geqq \frac{1}{2} b$ die Maxima richtig sind. Der Fall $a < \frac{1}{2} b$ kommt aber praktisch nur im Kantengebiet vor. Solche Linien zu messen, habe ich von vornherein verzichtet. Es folgt daraus natürlich, daß bei gleicher Auflösung die Wellenlängen bis zu wesentlich höheren Laufzahlen gemessen werden können als die Intensitäten.

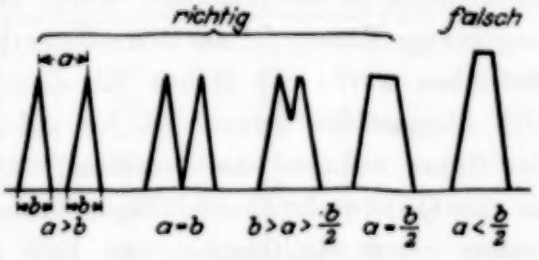


Fig. 1.

Auch die unaufgelöste Feinstruktur müßte die Intensitäten wesentlich fälschen können, nämlich je nach der Aufspaltung um 0 bis 100 Proz. vergrößern[1]). Die experimentelle Entscheidung, wieweit dies der Fall

[1]) Vgl. jedoch G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **33**, 163, 1925; außerdem Physica **5**, 178, 1925.

ist, ist unmöglich, da die Feinstrukturkomponenten bei den Gliedern kleiner Ordnungszahl zu wenig aufgespalten sind, als daß sie sich bei der verwendeten Dispersion trennen ließen.

Abschließend läßt sich über die Genauigkeit sagen: Bei den gut durchexponierten Linien ist der mittlere Fehler kaum größer, als ihn Dorgelo angibt, nämlich 3 bis 4 Proz., bei den schwachen Linien in der Umgebung der Nullinie kann er bis auf 10 bis 15 Proz. anwachsen. Man vergleiche im übrigen hierzu das im dritten Abschnitt bei den Stickstoffbanden Gesagte.

2. Die Cyanbanden. Die Cyanbanden wurden ebenso wie die negativen Stickstoffbanden in zweiter Ordnung an einem 6,4-m-Konkavgitter des Bonner Instituts aufgenommen. Bei den Gitteraufnahmen hat mir Herr Frerichs in dankenswerter Weise geholfen. Von den photographierten Banden der zweiten Gruppe erwiesen sich nur die Banden 3883 und 4216 zur Messung geeignet. Denn hinter der zweiten Kante, wo schon die Identifizierung der Linien die größten Schwierigkeiten macht, ist eine Intensitätsmessung unmöglich.

Die Cyanbanden wurden teils im Kohlen-Lichtbogen, teils im Geisslerrohr erzeugt. Bei einigen Aufnahmen brannte der Kohlenbogen in atmosphärischer Luft, bei anderen in einer mit verdünnter Luft gefüllten Vakuumbogenlampe. Für die Röhrenaufnahmen wurde die von Konen und Jungjohann[1]) angegebene Form der H-förmigen Quarzröhre mit eingeschliffenen Nickelstahlelektroden verwendet. Zur Steigerung der Stromdichte in der Kapillare wurde der von Konen und Jungjohann angegebene Kunstgriff der sich selbst erhitzenden Glühkathode angewendet. Betrieben wurde die Röhre mit einer 1200-Volt-Gleichstrommaschine. Die Stromstärke betrug 0,4 bis 0,5 Amp., die Klemmenspannung an der Röhre während des Betriebes 400 bis 600 Volt. Die Röhre war an eine Gaedesche Stahl-Diffusionspumpe angeschlossen, welche in langsamem Strom ein Gemisch aus Luft und Kohlenoxyd durch das Rohr hindurchsaugte. Das Kohlenoxyd war durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in Ameisensäure dargestellt. Weitere Aufnahmen wurden mit der Röhre gemacht, wobei dem Füllgas geringe Mengen von Argon oder von Neon zugesetzt waren. Nimmt man erheblichere Edelgasmengen, so sinkt die Gesamtemission so stark, daß man viele Stunden belichten muß. Darauf habe ich verzichtet, da der Intensitätsabfall sowie das Zusammenrücken der Maxima nach der Nullinie mit

[1]) H. Konen und W. Jungjohann, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 128 ff., 1910.

Tabelle 1. Cyan 3883. (Luftbogen.)
(— bedeutet nicht gemessen wegen Plattenfehler oder Überlagerung.)

m	J	m	J	m	J
R 1	—	9	65	45	77
2	22	10	68	46	77
3	29	11	—	47	75
P 1	—	12	—	48	—
2	22	.		49	—
3	28	.		50	—
4	35	.		51	68
5	40			52	—
6	44			53	—
7	51			54	—
8	61			59	54

Tabelle 2. Cyan 3883. (Vakuumbogen.)

m	J	m	J	m	J
R 1	20	9	61	42	71
2	30	10	66	43	—
3	35	11	72	44	—
P 1	21	12	77	45	—
2	29	13	—	46	—
3	35	14	87	47	—
4	42	15	90	48	—
5	45	16	100	49	—
6	49	17	—	50	62
7	55	18	93	55	56
8	—			59	53

Tabelle 3. Cyan 3883. (Röhre.)

m	J	m	J	m	J
R 1	—	5	—	47	35
2	38	6	67	48	—
3	43	7	75	49	—
P 1	—	8	—	50	32
2	37	9	81	51	—
3	47	10	—	52	—
4	—	14	90	53	29

Tabelle 4. Cyan 3883. (Röhre mit Argon.)

m	J	m	J	m	J
R 1	—	9	74	50	—
2	42	10	78	51	—
3	49	11	—	52	40
P 1	—	12	—	53	—
2	—	13	83	54	—
3	45	44	50	55	—
4	52	45	46	56	37
5	—	46	—		
6	63	47	44		
7	—	48	—		
8	71	49	42		

Tabelle 5. Cyan 3883. (Röhre mit Neon.)

m		J	m	J
R	1	31	44	41
	2	44	45	38
	3	51	46	38
P	1	33	47	—
	2	44	48	35
	3	57	49	—
	4	—	50	—
	5	—	51	33
	6	—	52	—
	7	—	53	—
	8	86	54	—
			55	28

Tabelle 6. Cyan 4216. (Luft.)

m		J	m	J
R	1	—	*P* 3	42
	2	42	4	49
	3	51	6	57
	4	55	8	69
	5	59	10	75
	6	67	12	83
	7	—	35	100
	8	74	40	93
	12	83	45	88
			50	80
			55	70
			57	62

wachsendem Partialdruck des Edelgases durch die Untersuchungen von Steubing und Toussaint[1]) und von Otsuka[2]) an den positiven Stickstoffbanden an den Cyanbanden als sichergestellt gelten kann.

Die meisten Platten wurden mit Glycin 1 : 2 entwickelt, das auch bei längerem Spülen einen glasklaren schleierfreien Untergrund ergab. Nur einige der stark unterexponierten Edelgasaufnahmen wurden mit Metolhydrochinon 1 : 5 hervorgerufen.

Als Ergebnis der Untersuchungen an den Cyanbanden ergab sich:

1. Daß mit abnehmenden Druck, also vermutlich abnehmender Temperatur, das Intensitätsmaximum des *P*-Zweiges nach kleineren Laufzahlen rückt.

2. Daß im übrigen die Haferkampschen Messungen qualitativ richtig sind, mit Ausnahme des zu schnellen Anstiegs der Verteilung in

[1]) W. Steubing u. M. Toussaint, ZS. f. Phys. **21**, 128, 1924; M. Toussaint, ebenda **19**, 271, 1923.

[2]) O. Otsuka, Diss. Bonn 1925, erscheint demnächst.

der Nähe der Nullinie und der Werte direkt an der ersten Kante. Ersteres erklärt sich dadurch, daß diese Linien wahrscheinlich auch bei Haferkamp in dem steil ansteigenden Gebiet der Unterexposition liegen, letzteres durch die Überlagerungen in der Kantennähe, worauf schon oben hingewiesen wurde. Sie würde wohl auch Haferkamp aufgefallen sein, wenn er die fundamentale Bedeutung der Nullinie schon gekannt hätte.

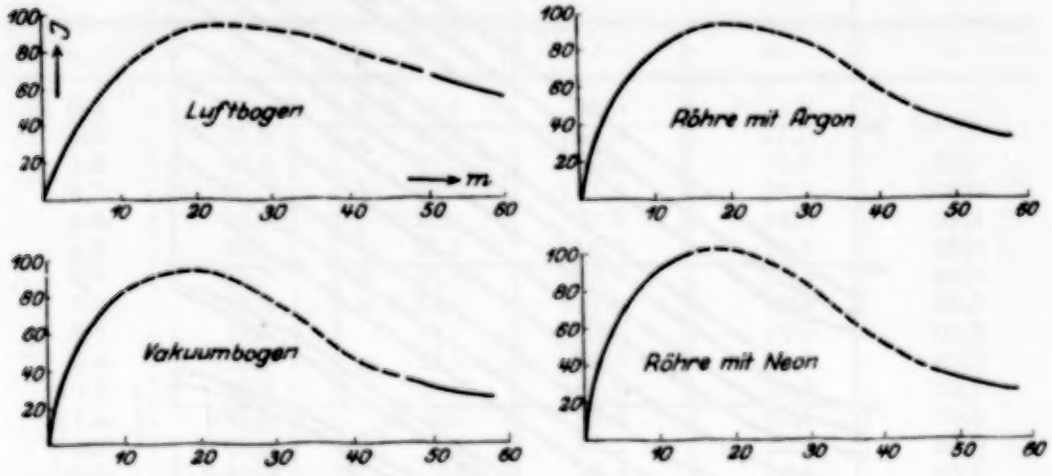


Fig. 2. Cyanbande 3883, *P*-Zweig.

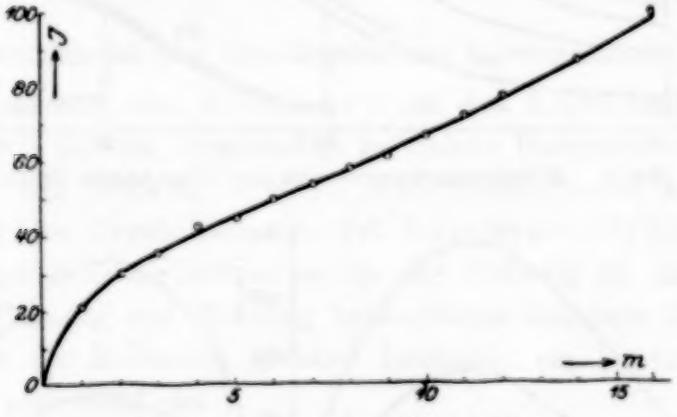


Fig. 3. Cyanbande 3883, *P*-Zweig.

3. Die Unsymmetrie in den Intensitäten der Zweige ist bei 3883 nicht sicher festzustellen, bei 4216 ist der *R*-Zweig stärker.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1 bis 5, den Fig. 2 und 3 niedergelegt. Ein Beispiel für den Verlauf der Schwärzungskurven gibt Fig. 4.

3. Die negativen Stickstoffbanden. Für die Erzeugung der Stickstoffbanden wurde eine kugelförmige Entladungsröhre mit geschlitzter Eisenkathode verwendet, die in einem wassergefüllten Kasten stand.

Die in der Tabelle angegebenen Werte für die Intensitäten sind Mittelwerte, die aus drei Aufnahmen, von denen zwei je zweimal photo-

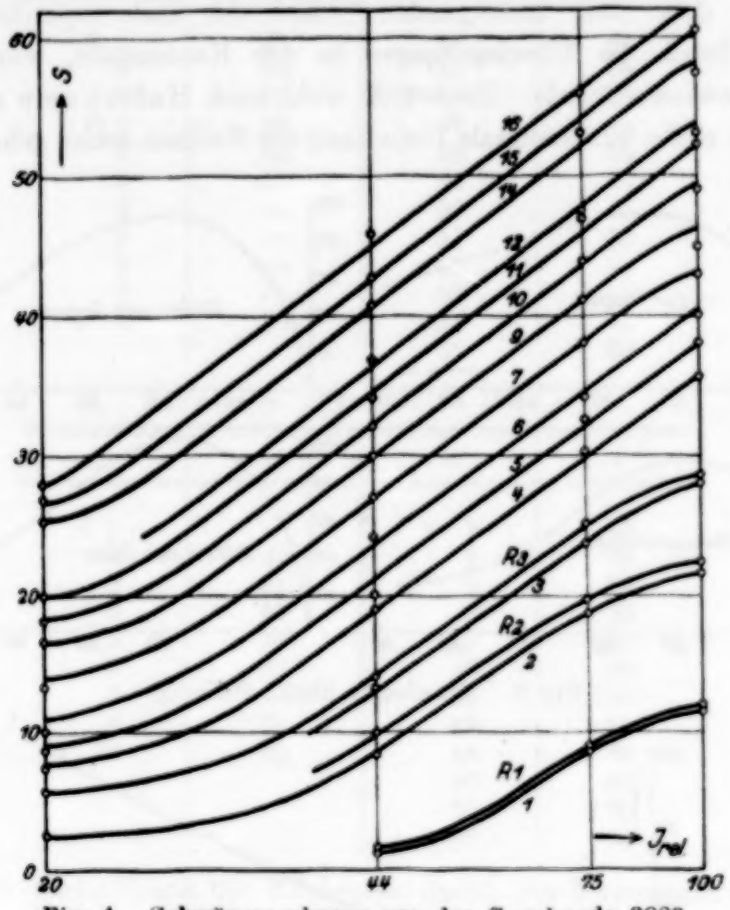


Fig. 4. Schwärzungskurve aus der Cyanbande 3883.

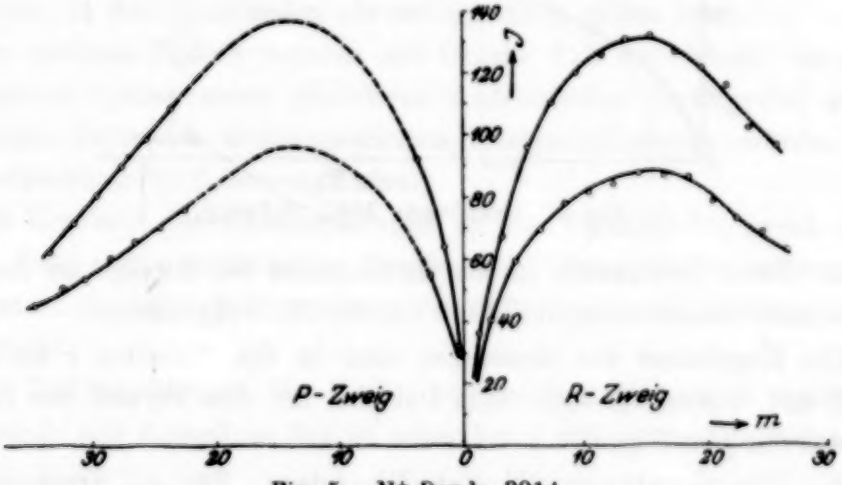


Fig. 5. N^+-Bande 3914.

metriert wurden, durch Reduktion auf einen Maßstab gewonnen wurden. Dadurch wurde der mittlere und der wahrscheinliche Fehler der um die

richtige Kurve streuenden Mittelwerte der aus diesen drei Platten entnommenen Intensitäten auf den $\sqrt{3}$-ten Teil heruntergedrückt. Im übrigen gilt über die Genauigkeit das oben unter 1. Gesagte.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 7 und in den Kurven der Fig. 5 enthalten.

Tabelle 7. Negative Stickstoffbande 3914.

m	J	m	J	m	J
R 0,5	0	*R* 16,5	86,0	*P* 4,5	Kante
1,5	35,5	17,5	126,0	21,5	
2,5	40,5	18,5	86,0	22,5	75,0
3,5	66,5	19,5	121,0	23,5	108,0
4,5	59,0	20,5	78,0	24,5	69,5
5,5	95,5	21,5	116,0	25,5	97,0
6,5	69,0	22,5	72,5	26,5	65,0
7,5	109,5	23,5	102,0	27,5	89,0
8,5	76,5	24,5	68,5	28,5	60,0
9,5	119,0	25,5	95,5	29,5	80,0
10,5	80,5	26,5	62,0	30,5	52,5
11,5	125,0	*P* 0,5	31,0	31,5	71,0
12,5	83,0	1,5	62,5	32,5	50,0
13,5	130,0	2,5	53,5	33,5	61,5
14,5	86,5	3,5	91,0	34,5	44,0
15,5	131,0				

Als wesentlich ist von den Ergebnissen hervorzuheben:

1. Die bereits von Frerichs[1]) an den Kupferbanden und von Frl. Schwan[2]) an den Cyanbanden gefundene Unsymmetrie der Intensitäten im *P*- und *R*-Zweig wird für die Stickstoffbande bestätigt. Im Einklang mit den Ergebnissen von Frl. Fassbender[3]) ist also festzustellen, daß der *P*-Zweig intensiver als der *R*-Zweig ist, und zwar sind von den im *P*-Zweig und *R*-Zweig beobachteten Gliedern alle *P*-Glieder intensiver als die *R*-Glieder gleicher Laufzahl; ein Überschneiden der Kurven tritt also nicht ein.

2. Das Verhältnis $P(m) : R(m)$ stellt keine Konstante, sondern eine monotone Funktion der Laufzahl dar. Die Form dieser Funktion ist nicht mit Sicherheit anzugeben, da für jeden Zweig nur 8 bzw. 7, für jeden Halbzweig also nur 4 bzw. 3 gemeinsame Punkte vorliegen. Die Werte $P(m) : R(m)$ sowie $P(m-1) : R(m+1)$ (gleiche Anfangs- und gleiche Endzustände) sind in der Fig. 6 und der Tabelle 8 angegeben.

[1]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **20**, 170, 1923.
[2]) M. Schwan, Diss. Bonn 1922; vgl. jedoch Haferkamp, l. c. S. 16 unten.
[3]) M. Fassbender, l. c.

Tabelle 8. Stickstoffbande 3914.

m	$\frac{P(m)}{R(m)}$	$\frac{P(m-1)}{R(m-1)}$	m	$\frac{P(m)}{R(m)}$	$\frac{P(m-1)}{R(m-1)}$
1,5	1,76	0,75	23,5	1,06	1,09
2,5	1,34	0,94	24,5	1,01	1,13
3,5	1,37	0,90	25,5	1,02	1,12
22,5	1,04	—	26,5	—	1,16

3. Das Verhältnis der auf gleiche Laufzahl reduzierten Glieder eines Zweiges[1]), das Verhältnis also der Ordinaten der beiden Halbzweige, ist nicht konstant, sondern eine Kurve von ähnlichem Aussehen wie die Intensitätskurven selbst. Das Ergebnis steht in Widerspruch mit einer Mitteilung von Hulthén an Dieke[2]), daß das Verhältnis konstant 1 : 2 wäre. Wieviel davon aber durch mangelhafte Auflösung der Feinstruktur oder durch etwaiges Ausfallen einiger Feinstrukturkomponenten zu erklären ist, läßt sich vorläufig noch nicht entscheiden.

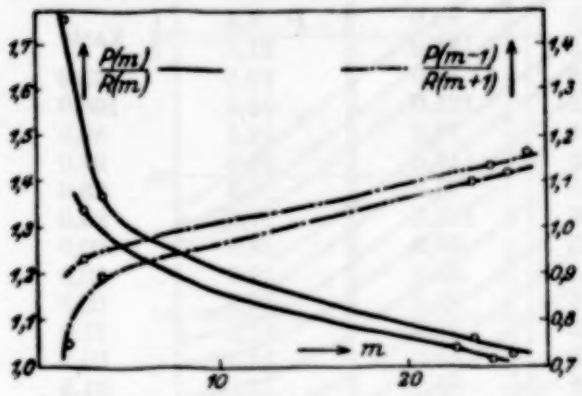


Fig. 6. N_2^+-Bande 3914. Verhältnis entsprechender Linien in beiden Zweigen.

4. Theorie. In der letzten Zeit ist eine große Reihe theoretischer Arbeiten über die Intensitätsverteilung in den Bandenspektren erschienen[3]). Für den vorliegenden Fall der negativen Stickstoffbanden kam Dieke (wesentlich ebenso wie Fowler und Kemble) zu dem Ansatz:

$$J = f(m)\, e^{\frac{-E_{kin}}{kT}},$$

wobei Kemble korrespondenzmäßig, Dieke nach den Burger-Dorgeloschen Summenregeln den temperaturunabhängigen Faktor $f(m)$ als eine lineare Funktion von m bzw. von der inneren Quantenzahl j ermittelte. Für j ergibt die Landésche Strukturregel[4]) zwei verschiedene Werte. Aus:

$$(K + R) - \tfrac{1}{2} \gtrless j \gtrless (K - R) + \tfrac{1}{2}$$

[1]) R. Mecke, Phys. ZS. **25**, 597, 1924.
[2]) G. H. Dieke, l. c., Anmerkung auf S. 167.
[3]) Derselbe, l. c.; E. C. Kemble, Phys. Rev. **25**, 1, 1925; R. H. Fowler, Phil. Mag. **49**, 1272, 1925.
[4]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923; R. Mecke, ebenda **28**, 261, 1924.

folgt für $K = m$ und $R = \frac{1}{2}\, r = 1$ (die permanente Multiplizität der N^+-Bande), daß

$$m + \tfrac{1}{2} \geqq j \geqq m - \tfrac{1}{2}$$

ist. Da nun nach Landé j für ein geradzahliges „Multiplett" immer

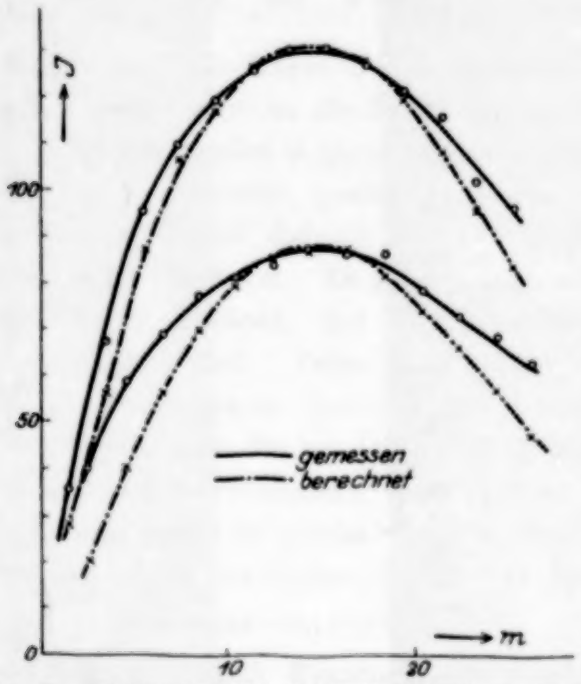


Fig. 7. N^+-Bande 3914 theoretisch und gemessen.

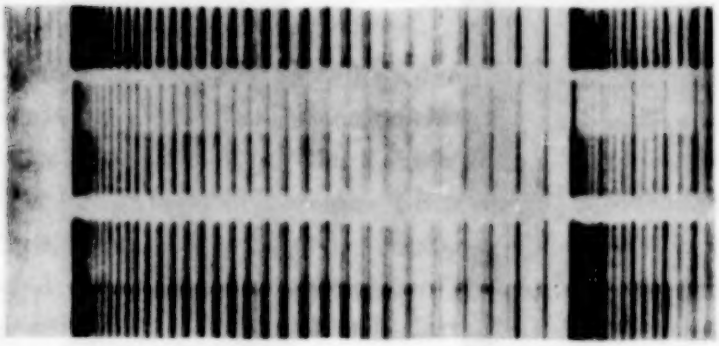


Fig. 8. Eine nach dem Verfahren von Frerichs hergestellte Aufnahme der Cyanbande 3883.

ganzzahlig ist, ergibt die Regel zwei Werte für j. Aber aus der Forderung $R\,(0{,}5) = 0$ (die Intensität der Nullinie) folgt, daß

$$m^* = j = m - \tfrac{1}{2}$$

sein muß. Setzt man also nach Kemble oder Dieke

$$J = a\, m^*\, e^{-b\, m^2},$$

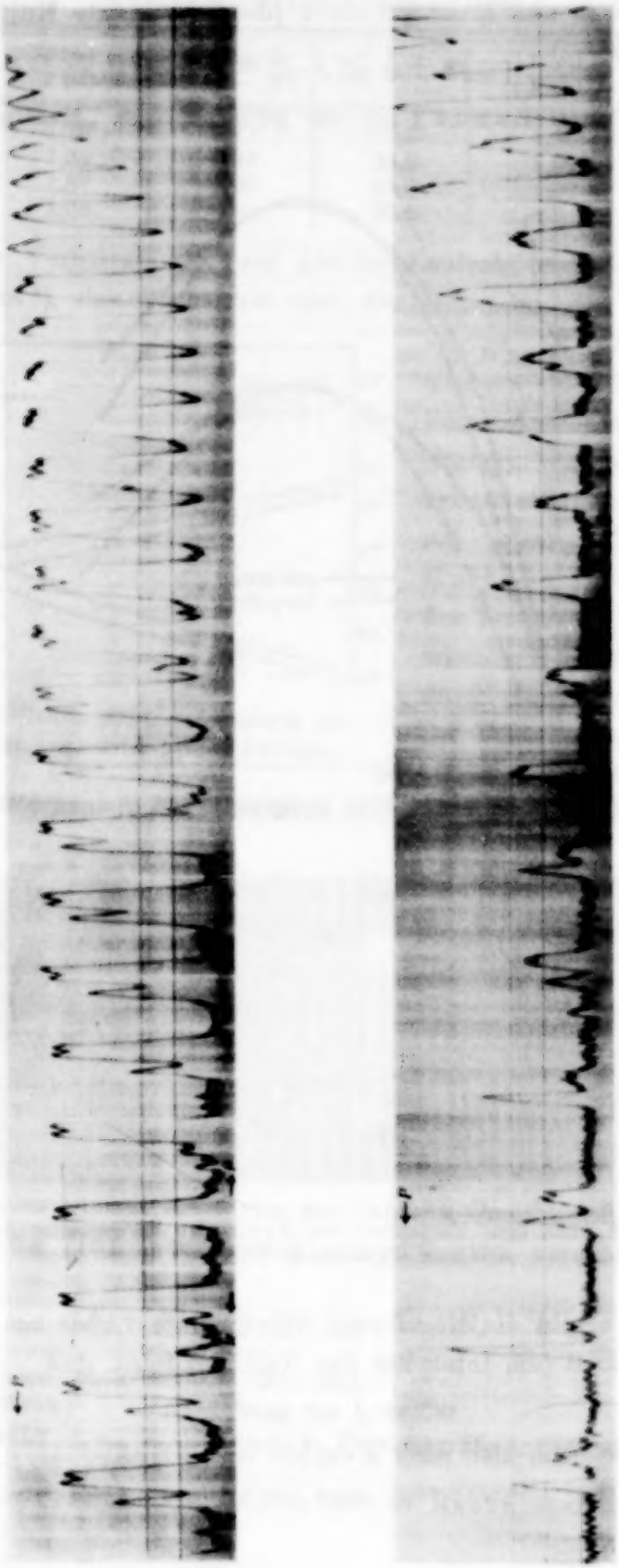


Fig. 9. Photometerkurven der Cyanbande 3883 und der N_2^+-Bande 3914.

so müßte diese Formel in erster Näherung die gemessenen Intensitäten wiedergeben. Die Konstanten a und b wurden aus Ordinate und Abszisse des gemessenen Maximums bestimmt. Sie ergeben sich als

$$a = \frac{J_{max}}{m_{max}} e^{1/2} \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{2\, m_{max}^2}.$$

Die berechnete Kurve muß die Kurve der gemessenen Intensitäten im Maximum berühren. Besser wäre es, die Koeffizienten so zu bestimmen, daß die Kurven sich bei wachsenden m asymptotisch näher kommen. Wie man aber aus der Fig. 7 entnimmt, genügt es hierzu nicht, die Konstante a zu verändern, weil sich dadurch nur der Maßstab der Kurve ändern würde, aber nicht die Form. Es gelingt auch nicht, den Unterschied etwa dadurch zu erklären, daß die Intensitäten der unaufgelösten Dubletts gefälscht sind. Denn dann müßte der Unterschied $J_{berechnet} - J_{gemessen}$ eine monotone Funktion der Laufzahl sein. Man vergleiche hierzu übrigens noch die bei Dieke (l. c.) angegebene Folgerung aus dem Kratzerschen Termansatz, nach welcher die Intensitäten der aufgelösten Dubletts gar nicht gefälscht sein dürfen.

Dadurch, daß man einen erweiterten Ansatz von der Form

$$J = a\,(m - c)\, e^{-b\,(m-d)^2}$$

macht, kann man natürlich durch Hinzunahme weiterer Beobachtungspunkte eine beliebig genau zu approximierende Interpolationskurve gewinnen. Dadurch würden aber die Koeffizienten $a, b, \ldots$ ihren physikalischen Sinn verlieren.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die bisher vorhandenen theoretischen Ansätze weder den Intensitätsverlauf innerhalb eines Zweiges noch die relativen Intensitäten der Linien gleichen Anfangs- bzw. Endterms in den verschiedenen Zweigen hinreichend beschreiben (letzteres allerdings nur, wenn man von den unkontrollierbaren Fehlern durch mangelhafte Auflösung der Feinstruktur absieht). Das Intensitätsverhältnis der auf gleiche Laufzahl reduzierten Glieder eines Zweiges ist keine Konstante.

Eine Anordnung zur photographischen Spektralphotometrie bei großer Dispersion.

Von **R. Frerichs** in Bonn.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 3. Dezember 1925.)

(Nach gemeinsam mit R. Sewig ausgeführten Versuchen.)

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.

In der üblichen Weise werden die zu photometrierenden Spektrallinien in verschiedenen Intensitätsstufen photographiert und die relativen Intensitäten aus den durch mikrophotometrische Auswertung gewonnenen Schwärzungskurven berechnet. Zur Abschwächung dienen Drahtgewebe und die einzelnen Stufen werden, da das Konkavgitter infolge Astigmatismus keine gleichzeitige Abbildung der Abschwächer auf die Linien erlaubt, periodisch abwechselnd durch eine mechanische Blende belichtet. Die einzelnen Perioden sind dabei groß gegenüber Intermittenz und klein gegenüber Gesamtbelichtung, so daß sich Fehler infolge Inkonstanz der Lichtquelle herausheben.

Die Auffindung der zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den Intensitäten der Spektrallinien, die sich vor allem an die Arbeiten des Utrechter Instituts anknüpft, läßt einen Ausbau der exakten photographischen Spektralphotometrie auf kompliziertere Fälle — Feinstrukturen, Zeemaneffekte und Bandenspektra — unter Anwendung größter Dispersion wünschenswert erscheinen. Vielfach ausreichend erweist sich ein kürzlich vom Verfasser angegebenes Verfahren[1]), das den Astigmatismus des Konkavgitters in Verbindung mit Rastern zur Schwächung der Spektrallinien auf bekannte Beträge benutzt, aus denen dann durch mikrophotometrischen Vergleich die relativen Linienintensitäten gefunden werden. Ein anderer Weg ist jüngst im Utrechter Institut beschritten worden bei einer Untersuchung der Zeemankomponenten, indem die theoretisch zu erwartenden Werte nach mikrophotometrischer Auswertung der Spektrogramme zur Rekonstruktion der Schwärzungskurven benutzt wurden, deren glatter und typischer Verlauf die Richtigkeit der Annahme bestätigt[2]). Diese Methode erweist sich jedoch nur dort brauchbar, wo die Theorie ein sicherer Führer ist, sie versagt bei Untersuchungen, die im hiesigen Intitut in Angriff genommen sind und die sich vor allem mit der Intensitätsverteilung in Bandenspektren befassen.

---

[1]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **31**, 305, 1925.
[2]) W. C. van Geel, ebenda **33**, 836, 1925.

Das hierzu ausgearbeitete Verfahren ist im großen und ganzen das übliche: Die einzelnen Spektrallinien werden in eine Anzahl von Feldern unterteilt, die bestimmten Bruchteilen der auffallenden Gesamtenergie entsprechen. Wegen der Inkonstanz der meisten spektroskopischen Lichtquellen müssen diese Teilaufnahmen stets gleichzeitig belichtet werden. Dies führt beim Konkavgitter zu Schwierigkeiten, da der Astigmatismus eine direkte Abbilung irgendwelcher Abschwächer auf die Linien verhindert. Man kann nun die einzelnen Felder auch abwechselnd periodisch belichten, sofern man nur die Perioden klein wählt

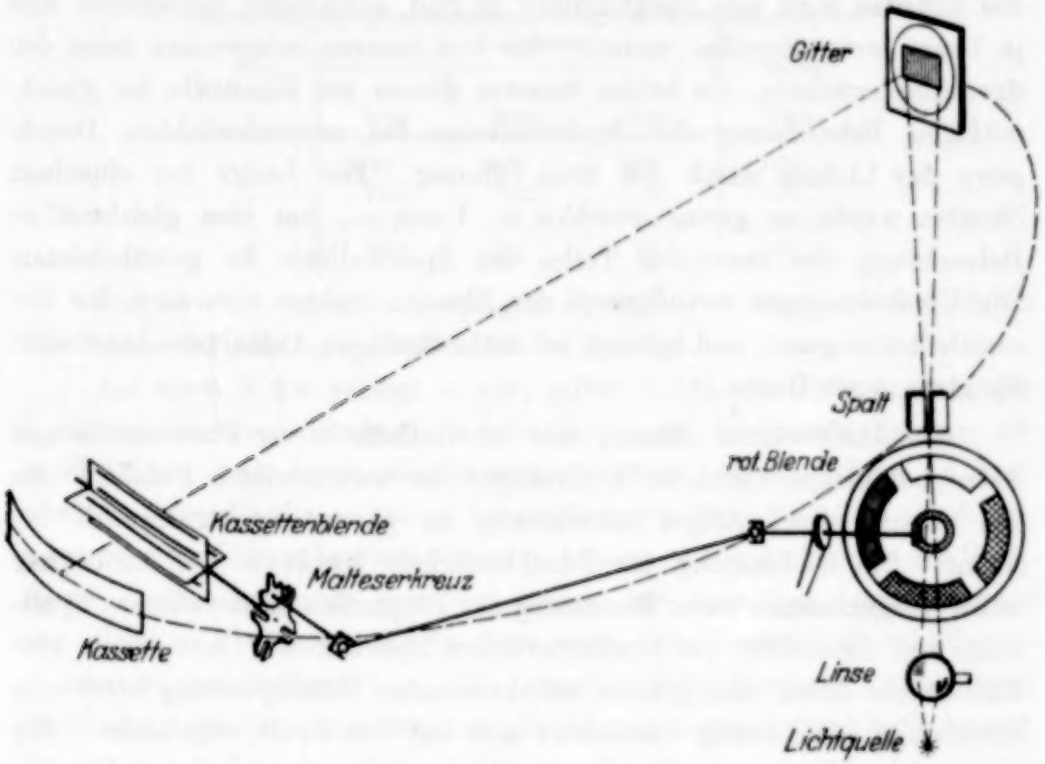


Fig. 1.

gegenüber der Gesamtbelichtungszeit, so daß sich Schwankungen der Lichtquelle im Mittel herausheben, andererseits groß genug, um einen „Intermittenzeffekt" zu vermeiden. Dies läßt sich bei einem Konkavgitter in der bekannten Bonner Aufstellung[1]) leicht auf folgende Weise erreichen.

In der Kassette befindet sich dicht vor der Platte eine Welle mit vier geschlitzten Flügeln (siehe Fig. 1). Diese Welle wird durch ein — in der Kinematographentechnik übliches — „Maltheserkreuzgetriebe" ruckweise um je 90° gedreht und gibt dabei durch die Anordnung der

[1]) H. Konen, ZS. f. wiss. Photogr. **1**, 325, 1903.

Schlitze bei jeder der vier Stellungen verschiedene Streifen der einzelnen Spektrallinien zur Belichtuug frei. Synchron mit dieser Blende dreht sich, durch eine Kardangelenkwelle gekuppelt, vor dem Spalt eine Scheibe, die in drei Ausschnitten Abschwächer in Form von verschieden dichten Drahtnetzen enthält, während der vierte dem Lichte der Lichtquelle ungeschwächten Durchgang gestattet. Die Phase zwischen Scheibe und Kassettenblende ist so gewählt, daß die Schaltung — wie bei einem Kinematographen — im Augenblick der Verdunklung durch die undurchlässigen Teile zwischen den Abschwächern erfolgt. Durch die Anordnung der Schlitze wird jede Spektrallinie in fünf aneinander anstoßende und je 1 mm breite Streifen zerteilt; die drei inneren entsprechen dabei den drei Abschwächern, die beiden äußeren dienen zur Kontrolle der gleichmäßigen Beleuchtung der Spektrallinien bei ungeschwächtem Durchgang des Lichtes durch die freie Öffnung. Die Länge der einzelnen Streifen wurde so gering gewählt — 1 mm —, um eine gleichmäßige Beleuchtung des benutzten Teiles der Spektrallinie zu gewährleisten. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Blenden richtet sich nach der Gesamtbelichtungszeit und beträgt bei mehrstündigen Aufnahmen schwacher Spektren 4 sec/Umdr.

Als Abschwächer dienen, wie es vielfach in der Photometrie und Astrophotometrie üblich ist [1]), Drahtgewebe verschiedener Feinheit, die den Vorteil gleichmäßiger Schwächung im ganzen Spektralbereich besitzen. Die Bestimmung der Durchlässigkeit wurde in der Anordnung selbst vorgenommen unter Benutzung der Proportionalität zwischen Spaltweite und Intensität des kontinuierlichen Spektrums. Dazu wurde eine Mattscheibe durch eine größere mit konstanter Unterspannung brennende Nitralampe gleichmäßig beleuchtet und auf den Spalt abgebildet. Die Spaltweite selbst wurde in acht Stufen von 0,1 bis 0,8 mm mit Okularmikrometer eingestellt und jedesmal ein schmaler Bereich aus dem kontinuierlichen Spektrum unter Zwischenschaltung der oben beschriebenen Vorrichtung photographiert. Der Spalt erschien im Strahlengang stets gleichmäßig scharf, so daß Fehler durch Reflexion an den Spaltbacken nicht in Betracht kommen. Der Fehler der Einstellung beträgt bei der geringsten Weite von 0,1 mm höchstens 2 Proz., bei den größeren Werten verringert er sich entsprechend. Die große Dispersion des benutzten Gitters von 0,78 Å.-E./mm schließt bei den verwendeten Spaltweiten Fehler durch Verunreinigung des kontinuierlichen Spektrums aus. Der

[1]) Vgl. K. Schaum, Deutsche Optische Wochenschrift 1917, S. 113.

Fortfall von Linsen oder Spiegeln beim Konkavgitter schließt außerdem bei der gewählten Anordnung alle durch Reflexion oder Zerstreuung an optischen Flächen entstandenen Fehler aus. Die Aufnahmen wurden mit einem Mikrophotometer[1]) nach Koch-Goos photometriert und die Durchlässigkeit der einzelnen Abschwächer durch „Aufschiebung der Schwärzungskurven“[2]) aus den bekannten Intensitäten des durch die Spaltvariation veränderten kontinuierlichen Lichtes ermittelt. Die Resultate aus drei Aufnahmen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Abschwächer	Aufnahme			Mittel
	1 Proz.	2 Proz.	3 Proz.	Proz.
0	100	100	100	100
1	75,5	75,5	73	74,7
2	47,5	43,0	45,5	45,2
3	20	21	19,2	20,1

Die Abweichungen von wenigen Prozent sind hauptsächlich durch die Fehler der photographischen Platte bedingt.

Auf diese Weise gelingt es also, selbst in höheren Ordnungen großer Konkavgitter die einzelnen Spektrallinien auf bestimmte Beträge abzuschwächen und damit die Schwärzungskurve der Aufnahme zu konstruieren, aus der die relativen Intensitäten spektral hinlänglich benachbarter Linien bestimmt werden können. Die Aufnahme des Spektrums einer energetisch geeichten Lampe mit derselben Anordnung auf der gleichen Platte ermöglicht dann auch den Vergleich innerhalb ausgedehnter Spektralbereiche. Die gesamte Belichtungszeit wird dabei durch die periodisch unterbrochene Belichtung nur auf das Vierfache verlängert, so daß auch relativ lichtschwache Spektren untersucht werden können. Über eine nach dieser Methode ausgeführte Untersuchung des Intensitätsverlaufs in den Linienserien einzelner Bandenspektra vgl. die gleichzeitig erscheinende Veröffentlichung von R. Sewig.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, November 1925.

[1]) Das Mikrophotometer erhielt das Institut durch Stiftung von der Notgemeinschaft und der Helmholtzgesellschaft, wofür auch hier gedankt sei.

[2]) H. C. Burger und P. H. van Cittert, Kon. Ak. van Wet. Amsterdam **22**, Nr. 5, 1920.

Über das Funkenspektrum des Kaliums.

Von **Wilhelm Dahmen.**

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 3. Dezember 1925.)

Es wird der Versuch gemacht, in den bereits früher vom Verfasser gemessenen Linien des Kaliumfunkenspektrums Ansätze von Gesetzmäßigkeiten nachzuweisen.

Ich schicke zunächst eine Übersicht über das hauptsächliche zurzeit vorliegende Material voraus, das den Verschiebungssatz im System der Elemente betrifft. Die Elemente sind nach dem natürlichen System geordnet. Auf die Multiplettstruktur weisen die römischen Ziffern hin. Außer der bei Paschen-Götze und Sommerfeld angegebenen Literatur ist die größere Zahl der neu erschienenen Arbeiten mit verwendet. In jüngster Zeit sind noch einige weitere hinzugekommen, die aber am wesentlichen Bilde nichts ändern oder noch der Prüfung bedürfen, wie z. B. bei Cu. Die Zahlen vor den Symbolen der Elemente bedeuten die Ordnungszahlen. Wasserstoff und Helium sind aus bekannten Gründen fortgelassen.

Es liegt nahe, das Gebiet Alkalifunken- bzw. Edelgasbogenspektren auf die Gültigkeit des Verschiebungssatzes hin zu untersuchen. Zu diesem Zweck sind einige Alkalifunken- und Edelgasspektren im Bonner Physikalischen Institut photographiert und gemessen worden. Zunächst wurden Caesium[1]) und Rubidium[2]) untersucht[3]). In der vorliegenden Arbeit soll über Untersuchungen im Kaliumfunkenspektrum berichtet werden.

Das Kaliumfunkenspektrum wurde zuerst aufgenommen im Jahre 1894 von Eder und Valenta[4]), jedoch handelte es sich hierbei um ein Gemisch von Bogen- und Funkenlinien. Weitere Messungen folgten dann 1909 von Schillinger[5]) und kurz darauf von Nelthorpe[6]) sowie 1921 von McLennan[7]). Schließlich wurde das Spektrum noch von

[1]) A. Sommer, Ann. d. Phys. **75**, 163, 1924.

[2]) A. Reinheimmer, ebenda **71**, 162, 1923.

[3]) Weitere Messungen an Rb und Kr sind inzwischen von Herrn Osuka ausgeführt worden.

[4]) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **61**, 347, 1894.

[5]) R. Schillinger, Wien. Sitzungsber. **118** [2a], 605, 1909.

[6]) E. H. Nelthorpe, Astrophys. Journ. **41**, 16, 1909.

[7]) F. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. **100**, 182, 1921.

Zeeman und Dik[1]) untersucht. In einer weiteren Arbeit[2]) berichten die letzteren Verfasser über die bisherigen Messungen und über die verschiedenen Arten der Anregung des Funkenspektrums. Außerdem sei auf eine Abhandlung von Foote, Meggers und Mohler[3]) hingewiesen, die das Spektrum unter Variation der Spannung untersuchen und eigene Messungen veröffentlichen.

Die Ergebnisse meiner Messungen wurden bereits früher[4]) veröffentlicht. Die Linien des Funkenspektrums gelangen hier noch einmal zum Abdruck unter Angabe der Gesetzmäßigkeiten, die sich aus den Tabellen 3, 5 und 6 ergeben.

Die Alkalifunkenspektren sollen eine Analogie zu den Bogenspektren der Edelgase zeigen. Während einige Edelgasspektren vollständig analysiert sind, ist dies noch bei keinem der Alkalifunkenspektren gelungen. Bei Rubidium und Caesium[5]) wurde ein System konstanter Schwingungszahldifferenzen nachgewiesen, wobei die $\Delta\nu$ das eine Mal mit wachsenden, das andere Mal mit fallenden Schwingungszahlen auftreten. Neuerdings wurden nun von Nissen[6]) 60 Linien des K^+-Spektrums in Serien geordnet. Nissen benutzt zur Einordnung 24 p-Terme, obwohl anzunehmen ist, daß man, entsprechend den Ergebnissen bei Helium, Neon und Argon, mit 18 Termen auskommen müßte. Schließlich weisen De Bruin und Zeeman[7]) noch 25 Linien mit konstanter Schwingungszahldifferenz nach.

Das Aufsuchen weiterer konstanter Differenzen schien auch anfangs für meine Untersuchungen angebracht zu sein. Jedoch glaubte ich, auf anderem Wege schneller zum Ziele zu kommen.

Die Kenntnis konstanter $\Delta\nu$ führt im allgemeinen zur Berechnung bestimmter Energieniveaus, die dann weiter zur Seriendarstellung der Spektren führen. Das Seriensystem gibt Aufschluß über die Bahnen und die Anzahl der sich in ihnen befindenden Elektronen. Bei Wasserstoff konnte aus den Termen der mathematische Ausdruck für die Bewegung der Elektronen hergeleitet werden. Je größer die Ordnungszahl eines Elementes ist, um so mehr weichen die Bahnen von der Wasserstoffbahn

---

[1]) P. Zeeman und H. W. J. Dik, Proc. Amsterdam **25**, 67, 1922.

[2]) Dieselben, Ann. d. Phys. **71**, 162, 1923.

[3]) P. D. Foote, W. P. Meggers und F. L. Mohler, Astrophys. Journ. **55**, 145, 1922.

[4]) W. Dahmen, ZS. f. Phys. **29**, 264, 1925.

[5]) L. A. Sommer bzw. A. Reinheimmer, l. c.

[6]) K. A. Nissen, Astrophys. Journ. **57**, 185, 1923.

[7]) T. L. De Bruin und P. Zeeman, Nature **115**, 116, 1925, Nr. 2882.

Tabelle 1.

I	II	III	IV	V
3. Li II[1])	**4. Be** ein Tripl.[1]) Be^+ Grunddubl.[1])	**5. B** Grunddubl.[1]) B^+ III[4])[14]) B^{++} II[2])	**6. C** Grundsingl.[1]) C^+ II, IV[1])[2]) C^{++} III[4]) C^{+++} II[4])[16])	**7. N** — N^+ I, III, V[6])[7]) N^{++} II[4]) N^{+++} III[4]) N^{++++} II[4])
11. Na II[1])	**12. Mg** I, III[1]) Mg^+ II[1])	**13. Al** II[1]) Al^+ III[2]) Al^{++} II[2])	**14. Si** III[1]) Si^+ II[2]) Si^{++} III[2]) Si^{+++} II[2])	**15. P** — P^+ — P^{++} II[4]) P^{+++} III[4]) P^{++++} II[4])[20])
19. K II[1]) K^+ $\Delta\nu$	**20. Ca** I, III[1]) Ca^+ II[1])	**21. Sc** II, IV[1])[11]) Sc^+ I, III[2])[11])	**22. Ti** I?, III, V[2]) Ti^+ II, IV[2])	**23. V** II, IV, VI[2])[15]) V^+ I?, III, V[2])
29. Cu II[1])				
	30. Zn I, III[1]) Zn^+ II[16])	**31. Ga** II[1]) Ga^+ — Ga^{++} Grunddubl.[5])	**32. Ge** —	**33. As** II[6])
37. Rb II[1]) Rb^+ $\Delta\nu^2$)	**38. Sr** I, III[1]) Sr^+ II[1])	**39. Y** II[1])[11]) Y^+ I, III[2])[11])	**40. Zr** I?, III, V[24]) Zr^+ II, IV[24])	**41. Nb** VI[12])
47. Ag II[1])	**48. Cd** I, III[1]) Cd^+ II[16])	**49. In** II[1]) In^+ — In^{++} Grunddubl.[5])	**50. Sn** $\Delta\nu$[13])	**51. Sb** II[6])
55. Cs II[1]) Cs^+ $\Delta\nu^2$)	**56. Ba** I, III[1]) Ba^+ II[1])	**57. La** — La^+ III[1])[2])[9])	**72. Hf** —	**73. Ta** —
79. Au II[19])	**80. Hg** I, III[1]) Hg^+ Rydb. Dubl.[1])	**81. Tl** II[1])	**82. Pb** III[8])	**83. Bi** II[6])

[1]) F. Paschen-R. Götze, Seriengesetze, Berlin 1922.

[2]) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 4. Aufl., Braunschweig 1924.

[3]) L. A. Sommer, Naturwissenschaften **13**, 392, 1925.

[4]) I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **23**, 765, 1924.

[5]) I. S. Carroll, ebenda **24**, 205, 1924.

[6]) A. E. Ruark, F. L. Mohler, P. D. Foote, R. L. Chenault, S.-A. Scient. Pap. Bur. Stand. **19**, 463, 1924.

[7]) C. C. Kiess, Science (N. S.) **60**, 249, 1924.

[8]) V. Thorsen, Naturwissenschaften **12**, 705, 1924.

[9]) S. Goudsmit, ebenda **12**, 851, 1924.

[10]) F. M. Walters, Journ. Washington Acad. **14**, 407, 1924.

[11]) W. F. Meggers, ebenda **14**, 419, 1924; Phys. Rev. (2) **25**, 238, 1925.

[12]) Derselbe, Journ. Washington Acad. **14**, 442, 1924.

VI	VII	VIII			
8. O III, V[1])[2]) O^+ IV[2]) O^{++} — O^{+++} II[4]) O^{++++} III[4])	**9. F** —				**10. Ne** I, III, V[17])
16. S III[1]) S^{+++++} II[4])[20])	**17. Cl** — Cl^+ ungerade[2]) Cl^{++++++} gerade[21])				**18. A** $\Delta\nu$[2])
24. Cr III, V, VII[2])[21]) Cr^+ II?, IV, VI[2])[21])	**25. Mn** IV, VI, VIII[2]) Mn^+ III?, V, VII[2])[24])	**26. Fe** III, V, VII[2] Fe^+ II?, IV, VI[2])[24])	**27. Co** II, IV, VI[10])[22])[24]) Co^+ I?, III?, V?[24])	**28. Ni** I?, III?, V?[24]) Ni^+ II?, IV?[24])	
34. Se III[1])	**35. Br** —				**36. Kr** —
42. Mo III?, V, VII[18])	**43*.** —	**44. Ru** —	**45. Rh** II, IV[3])	**46. Pd** —	
52. Te —	**53. J** —				**54. X** $\Delta\nu$[2])
74. W V, VII[23])	**75.** —	**76. Os** —	**77. Ir** —	**78. Pt** —	
84. Po —	**85*.** —				**86. Em** —

[13]) J. C. McLennan, S. Young und A. D. McLay, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada **18**, Sect. III, 57, 1924.

[14]) R. A. Millikan und I. S. Bowen, Nature **114**, 380, 1924.

[15]) K. Bechert und L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **31**, 145, 1925.

[16]) G. v. Salis, Ann. d. Phys. **76**, 145, 1925.

[17]) A. Landé, ZS. f. Phys. **17**, 292, 1923.

[18]) M. A. Catalán, C. R. **176**, 1063, 1923; Ann. Soc. Esp. Fis. Quim. **21**, 213, 1923.

[19]) V. Thorsen, Naturwissenschaften **11**, 500, 1923.

[20]) I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) **25**, 237, 1925.

[21]) C. C. Kiess, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 287, 1925.

[22]) M. A. Catalán und K. Bechert, ZS. f. Phys. **32**, 336, 1925.

[23]) O. Laporte, Naturwissenschaften **13**, 627, 1925.

[24]) W. F. Meggers, Proc. Nat. Acad. **11**, 43, 1925.

Tabelle 2.

Int.	λ Luft	λ Vakuum	ν Vakuum	Serienbeziehungen	Int.	λ Luft	λ Vakuum	ν Vakuum	Serienbeziehungen
2	3433,324	3434,315	29117,97		3	4041,367	4042,505	24737,14	
4	3439,996	3440,978	29061,51	(*b* 13)	2	4042,594	4043,732	24729,63	(*D* 11)
8	3530,707	3531,713	28314,87		2	4042,951	4044,089	24727,45	
5	3608,871	3609,897	27701,62	(*c* 7)	1	4065,209	4066,355	24592,06	
5	3618,429	3619,457	27628,45	(*G* 13)	2	4072,034	4073,180	24550,84	(*D* 10)
1	3626,390	3627,420	27567,78		1	4093,697	4094,848	24420,93	(*g* 7)
3	3668,627	3669,668	27250,42		1	4112,071	4113,227	24311,81	(*D* 9)
1	3675,703	3676,746	27197,96	(*d* 7)	1	4112,838	4113,994	24307,28	$2p_{12}-2s_1$
6	3681,525	3682,575	27154,91	(*G* 11)	3	4114,952	4116,108	24294,79	(*G* 5)
				$2p_8-2s_1$	1	4120,884	4122,042	24259,82	
1	3716,594	3717,647	26898,73	(*G* 13)	6	4134,721	4135,883	24178,63	(*I* 3)
2	3721,344	3722,398	26864,40	(*e* 7)					$2p_9-3s_1$
2	3739,125	3740,184	26736,65	(*G* 9)	5	4149,171	4159,337	24094,43	
3	3744,404	3745,464	26698,96	(*K* 5)	1	4180,653	4181,727	23913,57	
				$2p_{12}-3s_1$	9	4186,226	4187,402	23881,10	
1	3756,635	3757,699	26612,03	(*c* 9)	1	4186,507	4187,783	23878,98	
4	3767,372	3768,438	26536,19	(*G* 12)	1	4191,794	4192,971	23849,44	(*F* 7)
1	3783,192	3784,262	26425,23	(*G* 11)					$2p_8-3s_1$
4	3787,901	3788,972	26392,74		1	4195,339	4196,517	23829,29	
2	3800,141	3801,216	26307,37	(*d* 8)	1	4209,498	4210,680	23749,13	(*f* 9)
1	3816,549	3817,628	26194,28	(*c* 11)	5	4222,975	4224,161	23673,34	(*C* 13)
3	3817,541	3818,620	26187,47		5	4225,605	4226,791	23658,61	(*E* 7)
1	3861,412	3862,503	25889,95	(*g* 3)	1	4244,446	4245,638	23553,59	
1	3873,747	3874,841	25807,51	(*G* 8)	1	4247,434	4248,627	23537,02	$2p_7-3s_1$
1	3883,358	3884,455	25743,64		2	4257,648	4258,843	23480,56	
1	3885,501	3886,599	25729,44	$2p_{11}-3s_1$	7	4263,312	4264,508	23449,36	(*G* 3)
1	3886,702	3887,800	25721,49	(*c* 13)	1	4269,001	4270,199	23418,11	
6	3891,449	3892,544	25690,10	(*d* 11)	1	4275,204	4276,404	23384,13	(*E* 6)
8	3897,870	3898,970	25647,80	(*I* 7)	1	4284,853	4286,055	23331,48	(*g* 9)
				$2p_{10}-2s_1$	1	4288,651	4289,853	23310,82	(*C* 12)
2	3899,242	3900,343	25638,79	(*E* 13)	3	4304,937	4306,144	23222,63	(*D* 7)
1	3923,053	3924,159	25483,17		1	4305,265	4306,472	23220,86	(*f* 12)
1	3926,338	3927,446	25461,84	(*f* 5)	4	4309,076	4310,284	23200,33	(*C* 11)
1	3934,304	3935,414	25410,29		1	4314,824	4316,033	23169,42	
4	3942,505	3943,617	25357,43	(*e* 11)	4	4332,024	4333,238	23077,43	
				$2p_{10}-3s_1$	3	4339,977	4341,193	23055,14	(*E* 5)
1	3942,778	3943,890	25355,68	(*F* 11)	1	4342,242	4343,459	23023,13	
6	3955,207	3956,322	25276,00	(*E* 12)	1	4356,499	4357,720	22947,78	(*D* 6)
				$2p_{11}-2s_1$	1	4362,053	4363,275	22918,57	
3	3956,099	3957,215	25270,30		2	4362,865	4364,087	22909,05	(*B* 12)
2	3959,777	3960,893	25246,83	(*e* 12)	1	4367,848	4369,071	22888,16	
3	3966,687	3967,805	25202,85	(*D* 13)	1	4374,870	4376,095	22851,42	
3	3972,551	3973,671	25165,65	(*E* 11)	3	4375,954	4377,180	22845,76	
1	3991,775	3992,899	25044,46	(*g* 5)	1	4383,780	4385,008	22804,98	(*g* 12)
2	3992,080	3993,204	25042,55		1	4385,057	4386,285	22798,34	(*B* 11)
3	3995,321	3996,446	25022,23	(*I* 5)	3	4388,129	4389,358	22782,38	(*C* 9)
5	4001,200	4002,327	24985,47		2	4420,904	4422,141	22613,48	
1	4012,014	4013,144	24918,12	(*G* 7)	1	4423,716	4424,954	22599,10	(*D* 5)
1	4017,509	4018,640	24884,04	(*e* 13)	1	4439,467	4440,709	22518,93	
1	4024,920	4026,053	24838,22	(*f* 7)	1	4448,883	4450,128	22471,26	
2	4026,289	4027,423	24829,77		1	4460,559	4461,807	22412,44	(*E* 4)
1	4039,692	4040,829	24747,40	(*E* 9)	3	4466,658	4467,908	22381,84	(*F* 3)

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Int.	λLuft	λVakuum	νVakuum	Serienbeziehungen	Int.	λLuft	λVakuum	νVakuum	Serienbeziehungen
2	4474,749	4476,001	22341,37	$2p_{13}-2s_1$	5	5801,775	5802,379	17234,30	Bogenl.?
1	4490,986	4492,242	22260,60	(*A* 14)	2	6120,219	6121,909	16334,77	
1	4502,946	4504,205	22201,48		1	6243,147	6244,870	16013,14	
4	4505,340	4506,600	22189,68	(*E* 3)	1	6246,465	6248,189	16004,64	
2	4595,613	4596,896	21753,81	(*D* 3)	2	6307,240	6309,981	15854,80	
5	4608,425	4609,712	21693,33	(*C* 7)	1	6427,690	6428,463	15555,83	
1	4659,317	4660,617	21456,39		1	6483,148	6484,936	15420,34	
2	4829,212	4830,563	20701,52	(*I* 1)	1	6614,384	6615,207	15116,67	
4	5005,586	5006,757	19973,01	(*G* 1)	1	6666,456	6668,293	14996,34	
1	5056,182	5057,582	19772,29	$2p_{14}-2s_1$	1	6861,382	6863,272	14570,31	
1	5286,955	5288,422	18909,23	(*A* 6)	1	6863,618	6865,508	14565,56	
1	5310,208	5311,682	18826,43		1	6886,715	6888,611	14516,72	
3	5359,684	5361,170	18652,65	Bogenl.?	3	6911,180	6913,084	14465,42	$2p_{15}-2s_1$
2	5470,065	5471,583	18276,25	(*D* 1)	5	6938,902	6940,812	14407,54	Bogenl.?
1	5642,674	5644,236	17717,19	(*A* 3)	1	7143,866	7145,732	13994,37	

ab, um so wasserstoffunähnlicher wird das Spektrum. Als Maß für diese Abweichung tritt zu den beiden Quantenzahlen, die durch die Energie des sich bewegenden Elektrons bestimmt sind, ein Quantendefekt oder eine Abschirmungszahl, deren Wert sich von Element zu Element ändert. Wäre die Änderung des Quantendefektes gesetzmäßig festgelegt, so könnten für jedes Element die Termgrößen a priori bestimmt werden. Neben die frühere induktive Methode würde sodann eine deduktive Methode zur Bestimmung spektroskopischer Gesetze treten.

Einige Anhaltspunkte sind hierfür aus empirischem Material von Fues[1]) angegeben worden. Hiernach und nach theoretischen Überlegungen von Sommerfeld[2]) soll für nicht eindringende Bahnen die Größe des Quantendefektes als Atomfeldkonstante q^* der Funkenspektren in der Serienformel

$$(m, q^*) = \frac{4R}{(m + q^*)^2}$$

etwa doppelt so groß sein wie die entsprechende Größe q in der Darstellung

$$(m, q) = \frac{R}{(m + q)^2}$$

für das Bogenspektrum des im periodischen System vorhergehenden Elementes. Während diese Beziehung in der angegebenen Form wenig wahrscheinlich ist für den Laufterm der Haupt- und II. Nebenserie, ist

[1]) E. Fues, Ann. d. Phys. **63**, 1, 1920.
[2]) A. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., S. 832.

die Genauigkeit größer bei den übrigen Serien; sie nimmt also zu mit wachsendem Wert des Azimutalquantums.

Eine weitere Beziehung zeigt sich nach Fues zwischen dem Grundterm (1 *S*) des Bogenspektrums und dem Grundterm (1 *s*) des Funkenspektrums eines und desselben Elementes. Demnach ist ungefähr

$$(1\,S) = {}^1/_2\,(1\,s).$$

Da nun für Argon von Nissen[1]) eine Seriendarstellung angegeben wird, berechnete ich zunächst aus diesen Daten a priori Termgrößen. Dabei zeigte es sich, daß für die *s*-Terme eine derartige Gesetzmäßigkeit stimmen könnte, daß aber die Ergebnisse bei den *p*-Termen nicht in Einklang sind mit der Theorie von Fues. Das mag daher kommen, daß nach Angabe von Hertz[2]) die *p*-Terme von Argon bei Nissen nicht in Ordnung sein sollen[3]). Die Ergebnisse meiner Untersuchungen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Ich bin mir dabei wohl bewußt, wie unzulänglich die theoretischen Grundlagen dieser Berechnung sind, und auch, daß das Resultat keineswegs als ein gesichertes angesehen werden kann. Allein ich lege es vor, weil möglicherweise daran ein brauchbarer Ansatz gefunden werden kann, und im Hinblick darauf, daß das Resultat in gewissem Umfange von dem Wege unabhängig ist, auf dem es gefunden wurde, derart, daß die vorhandenen Differenzen als Realität verbleiben.

Tabelle 3 enthielt zuerst nur je zwei Glieder[4]), deren Summe aus später noch darzulegenden Gründen den Wert 51005 cm^{-1} hat. Dadurch war jedoch noch nicht festgestellt, ob die betreffende Linie dem Wert $m = 2$ oder $m = 3$ zuzuordnen sei. Hierfür brachte eine endgültige Entscheidung das Vorhandensein eines dritten Gliedes $m = 4$, dessen Entfernung von dem vorhergehenden etwa 18830 Einheiten beträgt.

Zur Berechnung des *s*-Terms in der Seriendarstellung der Tabelle 2 wurden die Linienpaare $\nu = 25647 - 25357$ bzw. $25276 - 25729$ verwandt. Die Numerierung der Terme ist diejenige, die etwa der Bezeichnung bei Argon entsprechen würde. Für die Größe q^* ergab sich hierbei der Wert 0,14528; für q bei Argon gibt Nissen den Wert 0,07332 an. Für die Größe $4R$ im Zähler des Laufterms wurde der Wert 438932,2 angenommen.

---

[1]) K. A. Nissen, Phys. ZS. **21**, 25, 1920.

[2]) G. Hertz, Proc. Amsterdam **25**, 90, 1922.

[3]) In einer kürzlich erschienenen Arbeit läßt Fues seine Theorie in der ursprünglich angegebenen einfachen Form fallen. Vgl. Ann. d. Phys. **76**, 292, 1925.

[4]) W. Dahmen, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 19, 1925.

Tabelle 3.

$m =$	2	3	4	^2p_x
$^2p_7\,s_1$	** 3 639,8 27 474 95 379	4 248,672 23 537,02 44 368,92	• 2 358,9 42 380 25 526	67 905,94
$^2p_8\,s_1$	3 682,575 27 154,91 95 373,58	4 192,971 23 849,44 44 369,23	• 2 343,2 42 677 25 541	68 218,67
$^2p_9\,s_1$	*** 3 727,5 26 828 95 375	4 135,883 24 178,63 44 368,92	• 2 324,33 43 011 25 536	68 547,55
$^2p_{10}\,s_1$	3 898,970 25 647,80 95 374,15	3 943,617 25 357,43 44 368,92	• 2 261,8 44 199 25 527	69 726,22
$^2p_{11}\,s_1$	3 956,322 25 276,00 95 374,12	3 886,599 25 729,44 44 368,92	• 2 243,5 44 559 25 539	70 098,12
$^2p_{12}\,s_1$	4 113,994 24 307,28 95 375,16	3 745,464 26 698,96 44 368,92	• 2 196,8 45 510 25 557	71 067,88
$^2p_{13}\,s_1$	4 476,001 22 341,37 95 371	* 3 489 28 662 44 368	• 2 062,05 47 481 25 549	73 030
$^2p_{14}\,s_1$	5 057,582 19 772,29 95 372,60	* 3 202,1 31 230 44 372		75 600
$^2p_{15}\,s_1$	6 913,084 14 465,42 95 372,61	• 2 736,1 36 537 44 372		80 907

In Tabelle 4 sind noch drei Linien angegeben, deren s-Terme aus dem S-Term des Bogenspektrums, entsprechend der oben angegebenen Gesetzmäßigkeit, gebildet sind. Es ist zu erwarten, daß für diese Serie noch weitere Glieder gefunden werden, falls weitere p-Terme angegeben werden können.

Die Berechnung der Terme konnte nur mit den von mir gemessenen Linien vorgenommen werden. Es sind außerdem noch weitere Linien eingeordnet worden, und zwar weisen die Zeichen:

* auf Messungen von Mc Lennan,
** „ „ „ Zeeman-Dik,
*** „ „ „ Eder-Valenta,
• „ „ „ Schillinger

hin.

Tabelle 4.

$m =$	2	3	4	$2p_x$
$2p_7\,s_2$		• 3 052,2 32 763 35 142	• 2 144,6 46 615 21 290	67 905
$2p_8\,s_2$		• 3 023,6 33 973 35 145		68 218

Neben dieser Seriendarstellung untersuchte ich das Gebiet noch auf konstante Schwingungszahldifferenzen. Zeeman und De Bruin hatten bereits bei 25 Linien konstante Differenzen festgestellt. Das System habe ich erweitert und konnte etwa 110 Linien derart in den Tabellen 5 und 6 unterbringen. Das Schema ist analog dem von Sommer und Reinheimmer für die Funkenspektren von Caesium und Rubidium angegebenen. Während nämlich das eine Mal die Schwingungszahldifferenzen der Reihe nach mit wachsenden Schwingungszahlen auftreten, treten sie das andere Mal in umgekehrter Reihenfolge auf. Die Übereinstimmung der $\Delta\nu$ ist hier wesentlich besser als bei der Seriendarstellung, weshalb diesem Schema vor dem anderen wohl der Vorzug zu geben ist, besonders, da sich vorläufig wenigstens ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Darstellungen nicht angeben läßt.

Die Tabellen 5 und 6 weisen eine Reihe von Lücken auf. Hierfür können drei Gründe angegeben werden. Einmal ist es möglich, daß bei weiteren Aufnahmen, besonders im ultravioletten Gebiet, die Lücken ausgefüllt werden. Dann könnte sich aber auch hierin ein Auswahlprinzip bemerkbar machen, und schließlich könnte man annehmen, daß dieses Schema noch nicht das endgültige sei. Auch hier werden weitere Aufnahmen zur Klärung der Sache beitragen.

Dagegen läßt sich folgende Überlegung vielleicht fruchtbringend bei dem Aufsuchen von Gesetzmäßigkeiten anwenden.

Im allgemeinen sind die Glieder $(1s)$ und $(2s)$ wesentlich größer als die Glieder $(2p_x)$. Erst bei größerem x werden die $(2p_x)$ etwa so groß wie der Wert $(2s)$. Infolgedessen hat die Schwingungszahl ν_1 in der Darstellung

$$\nu_1 = (2p) - (2s)$$

negatives Vorzeichen. Das Vorhandensein derartiger Linien auch bei anderen Elementen war bereits früher bekannt. Dagegen ist der Wert

$$\nu_2 = (2p) - (3s)$$

positiv. Infolgedessen haben die Schwingungszahlen ν_1 und ν_2 keine

Tabelle 5.

	A		B		C		D		E		F		G		H		I		K
1	—	—	—	—	—	—	18276,3 3226	—	—	—	—	—	19973,0	—	—	—	20701,5	—	—
2	—	—	—	—	—	—	21502 252	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	17717,2	—	—	—	20224,5	1529,3	21753,8	435,9	22189,7 222,7	192,1	22381,8	1067,6	23449,4	—	—	—	24178,6 220	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	22412,4 622,7	—	—	—	—	—	—	—	*24399 623	—	—
5	—	—	—	—	—	—	22599,1 248,7	436,0	23035,1 349,0	—	—	—	24294,8 347	—	—	—	25022,2	1676,7	26698,9
6	18909,2	—	—	—	—	—	22947,8 274,8	436,3	23384,1 274,5	—	—	—	●24642 276	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	21693,3	1529,3	23222,6	436,0	23658,6 890,7	190,8	23849,4	1068,7	24918,1 889,4	—	—	—	25647,8	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—	*24549,3 198,1	—	—	—	25807,5 199	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	22782,4	1529,4	24311,8 239,0	435,6	24747,4	—	—	—	**26007	—	—	—	26736,7	—	—
10	—	—	—	—	—	—	24550,8 178,8	434,7	—	—	—	—	—	—	***26673	—	—	—	—
11	—	—	22798,3 110,8	402,0	23200,3 110,5	1529,3	24729,6	436,0	25165,7 110,3	190,0	25355,7	1069,5	26425,2 111,0	—	—	—	27154,9	1665	●28820
12	—	—	22909,1	401,7	23310,8 362,5	—	—	—	25276,0 362,8	—	—	—	26536,2 362,5	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	23673,3	1529,6	25202,9	435,9	25638,8	—	—	—	26898,7 1097	423	*27322 1097	307	27628,5 1096	—	—
14	22260,6	2104	24365	—	—	—	—	—	—	—	—	—	*27996	423	●28419	306	●28725	1679	●30404

Die Linien sind gemessen:
ohne nähere Bezeichnung von Dahmen, * von McLennan, ** von Zeeman-Dik, *** von Eder-Valenta, ● von Schillinger.

Tabelle 6.

	a		*b*		*c*		*d*		*e*		*f*		*g*
1	—	—	—	—	32652	—	—	—	***31810	2023	●29787	416	●29371
2	●32995 247	232	●32763 238	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	●32748	223	●32525	—	—	—	*28662	—	—	—	—	—	25889,9
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	●31670	—	—	—	—	—	—	—	25461,8	417,3	25044,5
6	●31546	—	—	—	—	—	**27474 276	—	—	—	—	—	—
7	—	—	●31048	3346	27701,6	503,7	27197,9 890,5	333,5	26864,4	2026,2	24838,2	417,3	24420,9
8	●30385 199	—	—	—	—	—	26307,4	—	—	—	—	—	—
9	●30186	225	*29961 241	3349	26612,0	—	—	—	●25779	2030	23749,1	417,6	23331,5
10	—	—	29720 181	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	●29770	231	●29539	3345	26194,3	495,8	25690,1	—	25357,4 110,6	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	25246,8 362,8	2025,9	23220,9	416,0	22804,9 361
13	—	—	29061,5	3340,0	25721,5	—	—	—	24884,0	—	—	—	22444
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	. .

konstante Differenz, sondern eine konstante Summe der Absolutwerte. Daraus erklärt sich auch das Auftreten der $\Delta\nu$ in umgekehrter Reihenfolge. Da nun die Glieder in Tabelle 6 nicht so zahlreich auftreten, ist vielleicht die Annahme berechtigt, daß diesen Gliedern die Termdarstellung

$$\nu = (2p) - (3s)$$

einer II. Nebenserie zukommt, während die Glieder der Tabelle 5 außerdem auch der Hauptserie und der I. Nebenserie angehören können.

Besondere Aufmerksamkeit glaubte ich auch der Intensität der Linien zuwenden zu müssen. Die Intensitäten der Tabelle 2 sind geschätzt. Infolgedessen kommt diesen Angaben nur geringe Bedeutung zu. Zeeman und De Bruin vermuten in ihrer Darstellung eine Gesetzmäßigkeit insofern, als sie annehmen, daß die höchste Intensität der zweiten Linie zukomme. Das wären in Tabelle 5 die Linien der siebenten Reihe. In der Tat zeigen auch in meiner Darstellung diese Linien bis auf zwei Ausnahmen eine verhältnismäßig hohe Intensität. Besondere Schlüsse konnten bisher hieraus nicht gezogen werden.

Dagegen zeigen in meiner Seriendarstellung Tabelle 3 die dem Laufterm $(2s)$ entsprechenden Linien eine höhere Intensität als die folgenden Glieder.

Eine wirkliche Analyse des Kaliumfunkenspektrums kann somit noch nicht gegeben werden. Ansätze hierzu sind wohl vorhanden. Um dem Ziele näher zu kommen, soll zunächst das Argonspektrum eingehend untersucht werden. Eine Unterscheidung zwischen blauem und rotem Spektrum muß bei der Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten maßgebend sein. Vermutlich handelt es sich ja bei dem roten Spektrum um das Bogen-, bei dem blauen Spektrum um das Funkenspektrum des Argons. Das vorhandene System konstanter Schwingungszahldifferenzen, in das sich Linien des roten Spektrums einordnen lassen, läßt auf eine geradzahlige (Quartetts) Termdarstellung schließen[1]), während der spektroskopische Verschiebungssatz das Gegenteil verlangt, wogegen im blauen Spektrum von Paulson[2]) Gruppen von je fünf Linien und von Hicks[3]) eine Triplettserie angegeben werden.

[1]) H. Kayser - H. Konen, Handbuch der Spektroskopie VII, 1, S. 24.
[2]) E. Paulson, Astrophys. Journ. **41**, 75, 1915.
[3]) W. M. Hicks, Phil. Trans. (A) **220**, 335, 1920.

Über die Wärmestrahlung kleiner Metallkugeln.

Von **A. Rubinowicz** in Lemberg.

(Eingegangen am 23. November 1925.)

Es wird der Ausdruck für die gesamte Wärmestrahlung kolloidaler Metallkügelchen angegeben.

Für makroskopische Körper werden die Strahlungsgesetze unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Körper gegenüber den in Betracht kommenden Wellenlängen groß sind und daher der Einfluß der Beugung zu vernachlässigen ist. Strenggenommen ist zwar diese Vernachlässigung für Körper von endlichen Dimensionen nicht zu rechtfertigen, denn das Energiespektrum enthält ja Wellen von beliebig großer Wellenlänge; praktisch macht sich aber der Einfluß der Beugung auf den Energieaustausch erst bei Wellenlängen geltend, die ungefähr die Größenordnung der linearen Körperdimensionen besitzen oder noch größer sind. Da jedoch für sehr große Wellenlängen die Energiedichte der schwarzen Strahlung sehr klein ist, wird für makroskopische Körper die Vernachlässigung der Beugung unbedingt zulässig.

Handelt es sich aber um kleine Körper, z. B. kolloidale Teilchen mit einem Radius von ungefähr 10^{-5} cm, etwa wie sie Ehrenhaft bei den Versuchen über die Photophorese benutzt, so enthält der Spektralbereich, der, gegenüber den linearen Dimensionen der Teilchen, großen Wellenlängen (für die die Beugung wirksam ist) selbst bei Temperaturen von 2000° praktisch die gesamte Energie der Wärmestrahlung. Bei der Betrachtung von Vorgängen also, bei denen Wärmestrahlung kolloidaler Teilchen in Frage kommt, darf man die Beugung an diesen kleinen Körpern keinesfalls außer acht lassen [1]). Der Zweck der vorliegenden Note ist nun die Berechnung der Energie, die eine mit der schwarzen Strahlung im Gleichgewicht befindliche kolloidale Kugel in der Zeiteinheit absorbiert bzw. emittiert, also die Herleitung einer Art Analogon zum Stefan-Boltzmannschen Gesetz für solche Teilchen. Dieses Problem interessiert unter anderem die Theorie der Photophorese [2]), die voraussetzt, daß die vom bestrahlten Kügelchen absorbierte Wärme zur Gänze durch das umgebende Gas abfließt, der Verlust an Wärmeenergie durch Strahlung also vollständig zu vernachlässigen ist. Bisher liegt aber keine Abschätzung dieses Verlustes vor.

---

[1]) Vgl. z. B. H. Senftleben und E. Benedict, Ann. d. Phys. **60**, 297, 1919.

[2]) A. Rubinowicz, ebenda **62**, 691 und 716, 1920.

Da die in Rechnung zu setzenden Wellenlängen dem Teilchenradius gegenüber groß sind, genügt es, im folgenden für das Beugungsproblem die diesem Falle entsprechenden Näherungsformeln anzuwenden. Diese Vernachlässigung, die die tatsächlichen Verhältnisse um so genauer wiedergibt, je größer die Wellenlänge ist, bewirkt, daß das jetzt betrachtete Problem in den Verhältnissen bei den makroskopischen Körpern gewissermaßen ein Gegenstück findet. Während bei den makroskopischen Körpern die Tatsachen durch die angewandten Formeln um so genauer dargestellt werden, je kleiner die Wellenlänge im Vergleich zu dem betrachteten Körper ist, nähern sich für den Fall kolloidaler Teilchen die Relationen der Wirklichkeit um so mehr, je größer die Wellenlänge gegenüber dem betrachteten Teilchen ist. Bei der Behandlung makroskopischer Körper liegt also die Vernachlässigung auf der Seite der großen, bei der kolloidaler Teilchen auf der Seite der kleinen Wellenlängen im Energiespektrum. Da nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz die Wellenlänge des Energiemaximums im Spektrum der schwarzen Strahlung der Temperatur verkehrt proportional ist, wird unsere Formel für die Gesamtstrahlung kolloidaler Teilchen um so ungenauer, je höher die Temperatur liegt, während bei den makroskopischen Körpern der entsprechende Ausdruck (wenigstens prinzipiell, obwohl dies praktisch gar nicht in Frage kommt) mit sinkender Temperatur an Genauigkeit verliert.

Im folgenden nehmen wir an, daß unsere kolloidalen Kügelchen aus Metall bestehen und die Temperatur der schwarzen Strahlung nicht allzu hoch liegt. In dem bei nicht allzu hohen Temperaturen für uns in Betracht kommenden ultraroten Spektralbereich werden nämlich nach den Versuchen von Hagen und Rubens[1]) und den Überlegungen von E. Aschkinass[2]) die optischen Konstanten der Metalle hinreichend genau durch ihre elektrischen Leitfähigkeiten gegeben. Diese Voraussetzung über die optischen Konstanten der Metalle beschränkt aber den Geltungsbereich unseres Ausdruckes für die Gesamtstrahlung eines Kügelchens unabhängig von dessen Radius auf Temperaturen unterhalb 2000°.

§ 1. Absorption in einer Kugel. Fällt auf eine Metallkugel eine ebene elektromagnetische Welle mit der Energie W auf, so wird die in der Kugel erzeugte Joulesche Wärme gegeben durch:

$$Q = 2W\frac{a^3}{\varrho^3}\frac{\sigma\pi}{N^2-\overline{N}^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n^2(n+1)^2}{2n+1}\{N\overline{N}B_n^1\overline{B}_n^1[N\psi_n(N\varrho)\psi_n'(\overline{N}\varrho) - \overline{N}\psi_n(\overline{N}\varrho)\psi_n'(N\varrho)] + B_n^2\overline{B}_n^2[\overline{N}\psi_n(N\varrho)\psi_n'(\overline{N}\varrho) - N\psi_n(\overline{N}\varrho)\psi_n'(N\varrho)]\}.$$

[1]) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. **11**, 873, 1903.
[2]) E. Aschkinass, ebenda **17**, 960, 1905.

Dabei bedeutet N den komplexen Brechungsexponenten:

$$N = \sqrt{\varepsilon - i\frac{\sigma}{\omega}},$$

wo ε die Dielektrizitätskonstante, σ die Leitfähigkeit der Kugel und $\omega/2\pi$ die Frequenz der einfallenden Welle ist. B_n^1 und B_n^2 sind die von Debye[1]) in seiner Dissertation angegebenen Koeffizienten, ψ_n die von ihm benutzten mit den Besselschen in nahem Zusammenhange stehenden Funktionen und ϱ gleich $\frac{2\pi a}{\lambda}$, wo a den Radius der Kugel und λ die Wellenlänge der einfallenden Welle bezeichnet. Durch die horizontalen Striche wird, wie üblich, der Übergang zur konjugiert komplexen Größe angedeutet.

Q läßt sich noch in eine elegantere Form bringen, wenn statt der Koeffizienten B_n^1 und B_n^2 die Debyeschen Koeffizienten A_n^1 und A_n^2 mittels der zwischen den A_n^ν und B_n ($\nu = 1, 2$) bestehenden Relationen[2]) eingeführt werden. Man erhält dann für Q den zuerst von Mie[3]) angegebenen Ausdruck:

$$Q = -\frac{Wc\lambda^2}{2\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n^2(n+1)^2}{2n+1}\{A^1\overline{A}_n^1 + A_n^2\overline{A}_n^2 + \frac{2n+1}{n(n+1)}\Re\,(-i)^{n-1}(A_n^1 + A_n^2)\}\cdot \qquad (1)$$

$\Re$ zeigt dabei an, daß von dem dahinter stehenden Ausdruck nur der reelle Teil zu nehmen ist.

Wir bemerken noch, daß der Ausdruck für Q nach Mie in zwei Teile zerlegt werden kann, von denen der eine:

$$Q_1 = -\frac{Wc\lambda^2}{2\pi}\sum_{n=1}^{\infty} n(n+1)\,\Re\,(-i)^{n-1}(A_n^1 + A^2),$$

die ganze Energie darstellt, die die einfallende Welle infolge der Jouleschen Wärme im Teilchen und durch Zerstreuung am Teilchen verliert, während der andere:

$$Q_2 = -\frac{Wc\lambda^2}{2\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n^2(n+1)^2}{2n+1}(A_n^1\overline{A}_n^1 + A_n^2\overline{A}_n^2),$$

der, wie man leicht einsieht, einen negativen Wert hat, seinem absoluten Betrage nach bloß die am Teilchen zerstreute Energie darstellt.

Den obigen strengen Ausdruck wollen wir nun benutzen, um eine erste Näherung anzugeben. Setzen wir dabei voraus, daß der Kugelradius a gegenüber der Wellenlänge λ der einfallenden Welle klein ist, so können wir die Debyeschen Koeffizienten A_n^1 und A_n^2 nach steigenden

[1]) P. Debye, Ann. d. Phys. **30**, 57, 1909.
[2]) Derselbe, l. c. S. 72.
[3]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

Potenzen von $\varrho = \frac{2\pi a}{\lambda}$ entwickeln. Berücksichtigt man dabei nur die niedrigste Potenz von ϱ, so erhält man [1]) für

$$A_1^1 = \varrho^3 i \frac{1 - N^2}{2 + N^2}, \tag{2}$$

während alle übrigen Koeffizienten A_n^1 und A_n^2 höheren Potenzen von ϱ proportional sind. In erster Näherung ergibt sich also, wenn man $\varrho \ll 1$ voraussetzt und daher in (1) nur die niedrigste Potenz von ϱ beibehält, für Q der Ausdruck:

$$Q = -\frac{W c \lambda^2}{2\pi} 2\,\Re(A_1^1) = \frac{12\pi a^3 \sigma W}{(\varepsilon + 2)^2 \nu^2 + \frac{\sigma^2}{4\pi^2}} \nu^2, \tag{3}$$

wo $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{c}{\lambda}$ die Frequenz der auffallenden Strahlung ist. Über den Geltungsbereich von (3) ist zu bemerken: Da wir, um zu (3) zu gelangen, in (1) bis auf A_1^1 alle anderen Koeffizienten vernachlässigt haben, so ist zunächst in (3) nur die Rayleighsche Strahlung berücksichtigt; da wir ferner in (3) nur die niedrigste Potenz von ϱ beibehalten haben, so haben wir damit Q_2, d. h. die der einfallenden Welle durch Zerstreuung am Teilchen entzogene Energie, gegenüber der in der Kugel entwickelten Jouleschen Wärme hier außer Betracht gelassen. Schließlich wollen wir noch darauf hinweisen, daß nach (3) Q für große Wellenlängen λ dem Quadrat der Wellenlänge verkehrt proportional wird, während Q für kleine Wellenlängen sich einem von λ unabhängigen Werte nähert. Dieser letztere Fall fällt allerdings außerhalb des Geltungsbereiches von (2), so daß der Ausdruck (3) für kleine Wellenlängen nicht mehr richtig ist.

§ 2. Wärmestrahlung kleiner Metallkugeln. Die Wärmestrahlung in einem bestimmten Punkte des Raumes läßt sich stets in monochromatische ebene Wellen auflösen, deren Phasen voneinander unabhängig sind. Ist daher

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{4}$$

die Energiedichte der schwarzen Strahlung, die dem Schwingungszahlenintervall $d\nu$ entspricht, so absorbiert eine Kugel aus diesem Spektralbereich nach (3) in der Zeiteinheit die Energie:

$$Q_\nu d\nu = \frac{96\pi^2 h \sigma a^3}{c^3} \frac{\nu^5 d\nu}{(\varepsilon + 2)^2 \nu^2 + \frac{\sigma^2}{4\pi^2}} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

[1]) P. Debye, l. c. S. 116.

Es bedarf wohl kaum eines besonderen Hinweises auf die Tatsache, daß dieser Ausdruck nur in dem Falle gilt, wo die ν entsprechende Wellenlänge im Ultraroten gelegen und gegenüber dem Kugelradius groß ist. Denn nur für ultrarote Wellen lassen sich die optischen Eigenschaften der Metalle durch ε und σ ausdrücken, und nur für Wellenlängen, die gegenüber dem Kugelradius groß sind, gilt (3).

Nun ist aber auch bei Vorhandensein von Beugungserscheinungen für Körper beliebiger Größe der Kirchhoffsche Satz richtig, daß für jedes ν der gesamte Energiefluß der Wärmestrahlung durch jede geschlossene Fläche Null sein muß. Es stellt daher (4) auch die Energie dar, die eine kleine Metallkugel von der Temperatur T als Wärmestrahlung in dem Spektralbereich $d\nu$ emittiert.

Wir führen nun noch die Beschränkung ein, daß die Temperatur T der Kugel so tief und ihr Radius a so klein ist, daß wir die auf die kurzen schon außerhalb des Anwendungsbereiches von (4) liegenden Wellen entfallende Strahlungsenergie gegenüber der noch in den Geltungsbereich von (4) fallenden, vernachlässigen können; jedenfalls soll wenigstens die Differenz der nach (4) berechneten und der tatsächlich von der Kugel emittierten Strahlungsenergie für diese kurzen Wellen zu vernachlässigen sein. Unter dieser Voraussetzung wird dann die gesamte Energiemenge U, die die Kugel durch Wärmestrahlen aller Wellenlängen verliert, gegeben durch:

$$U = \int_0^\infty Q_\nu \, d\nu = \frac{96\,\pi^2}{c^3(\varepsilon+2)^2}\,\frac{k^4 T^4}{h^3}\int_0^\infty \frac{x^5}{x^2+b^2}\cdot\frac{dx}{e^x-1}, \tag{5}$$

wobei als Integrationsveränderliche statt ν die Variable $x = \frac{h\nu}{kT}$ eingeführt wurde und $b^2 = \frac{\sigma^2 h^2}{4\pi^2(\varepsilon+2)^2 k^2 T^2}$ bedeutet.

Es handelt sich nun darum, für U einen angenäherten Ausdruck anzugeben. Zunächst ist

$$\int_0^\infty \frac{x^5}{x^2+b^2}\,\frac{dx}{e^x-1} = J = J_1 - b^2 J_2 + b^4 J_3,$$

wobei:

$$J_1 = \int_0^\infty x^3 \frac{dx}{e^x-1}, \quad J_2 = \int_0^\infty x\,\frac{dx}{e^x-1}, \quad J_3 = \int_0^\infty \frac{x}{x^2+b^2}\,\frac{dx}{e^x-1}.$$

Setzt man nun darin $\frac{1}{e^x-1} = \sum_{m=1}^{\infty} e^{-mx}$ und führt in das m-te Glied dieser

Reihen $mx = \xi$ als neue Integrationsveränderliche ein, so erhält man durch Integration zunächst für J_1 und J_2 Reihen, die mit den Bernoullischen Zahlen zusammenhängen und für $J_1 = \frac{\pi^4}{15}$ und $J_2 = \frac{\pi^2}{6}$ ergeben. Für J_3 erhält man auf diesem Wege

$$J_3 = \int_0^\infty \sum_{m=1}^\infty \frac{\xi e^{-\xi}}{\xi^2 + m^2 b^2}\, d\xi = \int_0^\infty \sum_{m=1}^\infty \frac{\alpha e^{-\alpha \frac{b}{2\pi}}}{\alpha^2 + (2\pi m)^2}\, d\alpha,$$

wenn man die neue Integrationsvariable $\alpha = \xi \frac{2\pi}{b}$ einführt. Nun ist aber [1]):

$$\sum_{m=1}^\infty \frac{1}{\alpha^2 + (2\pi m)^2} = \frac{1}{2}\frac{1}{\alpha}\left(\frac{1}{1 - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{2}\right),$$

so daß schließlich:

$$J_3 = \frac{1}{2}\int_0^\infty \left(\frac{1}{1 - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{2}\right) e^{-\alpha \frac{b}{2\pi}}\, d\alpha$$

wird. Dieses Integral läßt sich nun durch eine in der Theorie der Gammafunktion auftretende Funktion $\mu(x) = \frac{\Gamma(x+1)\, e^x}{\sqrt{2\pi}\, x^{x+1/2}}$ [2]) ausdrücken. Und zwar ist:

$$J_3 = -\frac{1}{2}\frac{d \ln \mu\left(\frac{b}{2\pi}\right)}{d\,\frac{b}{2\pi}}.$$

Für die hier auftretende Ableitung der Funktion μ kann man aber eine semikonvergente Reihenentwicklung [3]) angeben, so daß wir schließlich erhalten:

$$J_3 = \frac{\pi^2}{6b^2} - \frac{\pi^4}{15b^4} + \frac{8\pi^6}{63b^6} - \vartheta \frac{8\pi^8}{15b^8}.$$

Dabei ist hier das vierte Glied als Restglied angeschrieben und ϑ eine zwischen 0 und 1 liegende Zahl. Es wird also:

$$J = \frac{8\pi^6}{63b^2} - \vartheta \frac{8\pi^8}{15b^4},$$

---

[1]) Serret-Scheffers, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, Bd. II, 3. Aufl. Leipzig 1907, S. 244.

[2]) Dieselben, l. c. S. 241 und 243.

[3]) Dieselben, l. c. S. 253.

und wenn $\frac{63\pi^2}{15\,b^2} \ll 1$ wird, d. h. wenn die Temperatur nicht allzu hoch ist, können wir $J = \frac{8\pi^6}{63\,b^3}$ setzen. Mit diesem Werte von J wird nun schließlich:

$$U = \frac{1024\,\pi^{10}}{21\,c^3}\,\frac{k^6\,T^6}{\sigma\,h^5}\,a^3. \tag{6}$$

Bei der Verwendung der Gleichungen (4) und (6) ist jedoch zu beachten, daß die spezifische Leitfähigkeit σ eine Funktion der Temperatur ist, und in unseren Gleichungen der der betreffenden Temperatur entsprechende σ-Wert einzusetzen ist. Man kann aber bei Metallen der Veränderlichkeit von σ mit der Temperatur in der Weise angenähert Rechnung tragen, daß man $\sigma = \sigma_0\,\frac{273}{T}$ setzt, wo σ_0 die spezifische Leitfähigkeit bei 0° C ist. Wird noch durch die Relation $\sigma_0 = \frac{c^2}{w_0}\,10^{-9}$, statt der spezifischen Leitfähigkeit σ_0, der in Ohm ausgedrückte elektrische Widerstand w_0 eingeführt, so erhalten wir schließlich:

$$U = \frac{1024}{6733}\cdot 10^9\cdot\pi^{10}\,k\left(\frac{k}{c\,h}\right)^5 a^3\,w_0\,T^7,$$

oder, wenn wir für die hier auftretenden universellen Konstanten ihre Werte ($k = 1{,}369\,.\,10^{-16}$ erg/grad, $h = 6{,}54\,.\,10^{-27}$ erg sec) einsetzen:

$$U = 3{,}78\,.\,10^{-4}\,a^3\,w_0\,T^7\ \text{erg/sec}. \tag{7}$$

Die gesamte Wärmestrahlung U kleiner Metallkugeln ist also in der Annäherung, wie sie durch (7) dargestellt wird, der siebenten Potenz ihrer Temperatur proportional. Die Tatsache, daß U aber der dritten Potenz des Radius a proportional ist, besagt, daß die Wärmestrahlung unter unseren Voraussetzungen ein Volumeffekt ist.

Als Beispiel führen wir an, daß für ein Platinkügelchen ($w_0 = 0{,}108\,.\,10^{-4}$) mit einem Radius von 10^{-5} cm bei einer Temperatur $T = 400°$ abs. der Energieverlust durch Wärmestrahlung $6{,}68\,.\,10^{-6}$ erg/sec beträgt.

Vergleichsweise sei hier noch die Wärmestrahlung einer großen Metallkugel (unter der Voraussetzung, daß die in das Innere der Kugel eindringende Wärmestrahlung vollständig absorbiert wird) angegeben: Nach dem Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz wird die gesamte Wärmestrahlung einer großen vollkommen schwarzen Kugel durch:

$$U_s = 5{,}73\,.\,10^{-5}\,.\,4\,\pi\,a^2\,T^4\ \text{erg/sec} = 7{,}21\,.\,10^{-5}\,a^2\,T^4\ \text{erg/sec}$$

bestimmt. Nun ist das Verhältnis der Gesamtemission einer aus einem Metall vom spezifischen elektrischen Widerstande w_0 bestehenden Fläche

zu der Gesamtemission einer gleich großen Fläche des schwarzen Körpers gegeben durch $\frac{\sqrt{w_0}\,T}{28{,}95}$. Mithin wird die Gesamtemission einer großen Metallkugel bestimmt durch:

$$U_g = 7{,}21 \cdot 10^{-4} a^2 T^4 \cdot \frac{\sqrt{w_0}\,T}{28{,}95} = 2{,}49 \cdot 10^{-5} \sqrt{w_0}\, a^2 T^5. \qquad (8)$$

Würde man also auf das obige Platinkügelchen den Ausdruck (8) anwenden, so würde man $U_g = 0{,}84 \cdot 10^{-4}$ erg/sec erhalten. Dieser Wert ist etwa 12,5 mal so groß wie der entsprechende für U. Der Ausdruck (8) für makroskopische Körper gibt also nicht einmal die Größenordnung der Wärmestrahlung kolloidaler Metallkugeln wieder.

Zum Schlusse wollen wir noch feststellen, daß die oben angegebene Abschätzung für die Gesamtstrahlung eines kolloidalen Metallkügelchens in der Theorie der Photophorese die Annahme rechtfertigt, daß die vom Kügelchen absorbierte Wärmeenergie zur Gänze durch das umgebende Gas abfließt. Die bei der Ehrenhaftschen Versuchsanordnung in der Sekunde vom Teilchen absorbierte und mithin in der gleichen Zeit durch das Gas abgeleitete oder als Wärmestrahlung ausgestrahlte Wärmeenergie hat nämlich die Größenordnung von 1 erg/sec [1]). Da aber die mittlere Oberflächentemperatur eines Teilchens im Ehrenhaftschen Kondensator bei Atmosphärendruck nicht höher als 100° über der Temperatur der Umgebung liegt [2]), und daher für das T des Kügelchens etwa 400° absolut zu setzen ist, so zeigt ein Vergleich mit dem Werte $U = 6{,}68 \cdot 10^{-6}$ erg/sec, daß der Abfluß der Wärmeenergie durch Strahlung gegenüber dem durch das Gas erfolgenden vollständig zu vernachlässigen ist.

---

[1]) O. Halpern (Ann. d. Phys. **78**, 457, 1924) berechnet z. B. für die von einem Selenkügelchen ($a = 10^{-5}$ cm) absorbierte Wärmeenergie den Wert von 4,5 erg/sec, der allerdings zu hoch ist, worauf ich bei Gelegenheit noch zurückkommen werde.

[2]) O. Halpern berechnet l. c. die Temperaturerhöhung des obigen Selenkügelchens gegenüber der Umgebung zu $36/\gamma^0$ (ebenfalls zu hoch), wo der Akkommodationskoeffizient γ für Selen in Luft nicht kleiner als etwa 0,8 anzunehmen ist.

Über den in einer isotropen Kugel durch ungleichförmige Erwärmung erregten Spannungszustand.

Von G. Grünberg in Leningrad.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 27. November 1925.)

Es wird die Spannungsverteilung in einer isotropen, durch Wärmeleitung von außen erwärmten, anfangs gleichtemperierten Kugel bestimmt und Sätze über Ort und Zeit des Auftretens maximaler Spannungen angegeben. Es ergibt sich unter anderem, daß die maximalen Spannungen bei bestimmter anfänglicher Temperaturdifferenz zwischen Medium und Kugel von deren Durchmesser unabhängig sind.

Herr Prof. A. Joffé zeigte den großen Einfluß, welchen die Oberflächenbeschaffenheit des Kristalls auf seine Widerstandsfähigkeit hat.

Um diesen Einfluß auszuschalten, hat Prof. Joffé eine Versuchsmethode vorgeschlagen, welche auf der Ausnutzung der bei ungleichförmiger Erwärmung eines Körpers in ihm auftretenden Spannungen beruht. Es wird nämlich eine anfangs gleichtemperierte stark abgekühlte kristallinische Kugel plötzlich in ein heißes, flüssiges Medium eingetaucht, wobei in ihrem Innern kräftige Spannungen auftreten, die bei genügender Größe die Kugel zur Zertrümmerung bringen können.

Dem Vorschlage des Herrn Prof. A. Joffé folgend, habe ich die Berechnung des dabei eintretenden Spannungszustandes durchgeführt. Es ist nur der einfachere Fall der isotropen Kugel behandelt. Wird als Versuchsmaterial Steinsalz gewählt, so wird diese Annahme hoffentlich keinen zu großen Fehler bewirken.

Es handelt sich also um die Berechnung der Spannungen, die in einer anfangs gleichtemperierten und dann plötzlich in ein auf der Temperatur T_0 sich befindendes Medium[1]) gebrachten isotropen Kugel auftreten. Nehmen wir an, daß nach dem Eintauchen die Temperatur an der Oberfläche der Kugel als konstant (gleich T_0) angesehen werden darf, so ist die Temperaturverteilung in ihrem Innern in irgend einem Augenblick t bekanntlich durch den Ausdruck

$$T = T_0 \left\{ 1 + \frac{2R}{\pi r} \cdot \sum_{m=1}^{m=\infty} (-1)^m \cdot \frac{e^{-\left(\frac{a\pi}{R}\right)^2 \cdot m^2 \cdot t}}{m} \cdot \operatorname{Sin} \frac{m\pi r}{R} \right\} \qquad (1)$$

[1]) Wir wollen die Anfangstemperatur der Kugel als Temperaturnullpunkt wählen. Es bedeutet also eigentlich T_0 die anfängliche Temperaturdifferenz zwischen Medium und Kugel.

gegeben [1]). Es bedeuten hier:

r den Abstand des betreffenden Punktes vom Kugelmittelpunkt;

R den Halbmesser der Kugel;

a^2 die Konstante der Wärmeleitungsgleichung. Letztere hat in unserem kugelsymmetrischen Falle die Form

$$\frac{\partial (r\,T)}{\partial t} = a^2 \cdot \frac{\partial^2 (r\,T)}{\partial r^2}.$$

Ist nun T als Funktion des Ortes und der Zeit bekannt, so kann man daraus auch die Spannungsverteilung bestimmen. Es hat nämlich J. Hopkinson [2]) gezeigt, daß bei Abwesenheit äußerer Kräfte und kugelsymmetrischer Temperaturverteilung die augenblicklichen Werte der radialen (S_r) und der tangentialen (S_T) Hauptspannungen sich allein durch die gleichzeitig herrschende Temperatur T, die elastischen Konstanten λ, μ [3]) und den linearen Ausdehnungskoeffizienten $\varkappa$ in folgender Weise ausdrücken:

$$S_r = \frac{4\,\mu \cdot (3\,\lambda + 2\,\mu) \cdot \varkappa}{3\,(\lambda + 2\,\mu)} \cdot \{\overline{T}_R - \overline{T}_r\}, \tag{2}$$

$$S_T = \frac{4\,\mu\,(3\,\lambda + 2\,\mu) \cdot \varkappa}{3\,(\lambda + 2\,\mu)} \cdot \left\{\overline{T}_R - \frac{3}{2}\,T + \frac{1}{2}\,\overline{T}_r\right\}, \tag{3}$$

wobei $\overline{T}_\varrho$ die mittlere Temperatur innerhalb des Radius ϱ bezeichnet:

$$\overline{T}_\varrho = \frac{4\,\pi \int_0^\varrho r^2\,T\,dr}{\frac{4}{3}\,\pi\,\varrho^3} = \frac{3 \int_0^\varrho r^2\,T\,dr}{\varrho^3}. \tag{4}$$

Es ist insbesondere $\overline{T}_R$ die mittlere Temperatur der ganzen Kugel.

Infolge der Gleichung des elastischen Gleichgewichts besteht zwischen S_r und S_T der Zusammenhang

$$S_T = \frac{1}{2\,r} \cdot \frac{\partial (r^3\,S_r)}{\partial r}. \tag{5}$$

Setzen wir:

$$x = \left(\frac{a\,\pi}{R}\right)^2 \cdot t \tag{6}$$

---

[1]) Wenn die zugeführte Wärme nur zur Erhöhung der Temperatur verbraucht wird.

[2]) J. Hopkinson, Messenger of Math. 8, 1879. Auch in: Original papers by John Hopkinson 2, 357, 1901.

[3]) $\lambda = \frac{\sigma E}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}$, $\mu = \frac{E}{2(1+\sigma)}$, wo E den Youngschen Modul, σ die Poissonsche Konstante bedeuten. Im folgenden werden λ, μ und $\varkappa$ als von der Temperatur unabhängig vorausgesetzt.

und

$$u = \frac{\pi r}{R}, \tag{7}$$

so berechnet sich $\overline{T}_r$ aus der Gleichung (1) zu

$$\overline{T}_r = T_0 \cdot \left\{1 + 6 \sum_{m=1}^{m=\infty} (-1)^m \cdot e^{-m^2 x} \cdot \left[\frac{-mu\,\mathrm{Cos}\,mu + \mathrm{Sin}\,mu}{m^3 u^3}\right]\right\}, \tag{8}$$

und es ergeben sich aus (2) und (3) die Werte von S_r und S_T:

$$\left.\begin{aligned} \frac{A}{T_0} \cdot S_r = &-\frac{2}{\pi^2} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-m^2 x}}{m^2} \\ &+ 2 \cdot \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \cdot e^{-m^2 x} \cdot \left[\frac{mu\,\mathrm{Cos}\,mu - \mathrm{Sin}\,mu}{m^3 u^3}\right], \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{A}{T_0} \cdot S_T = &-\frac{2}{\pi^2} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-m^2 x}}{m^2} \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \cdot e^{-m^2 x} \cdot \left[-\frac{\mathrm{Cos}\,mu}{m^2 u^2} + \left(\frac{1}{m^3 u^3} - \frac{1}{mu}\right)\mathrm{Sin}\,mu\right], \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

wobei zur Abkürzung die Bezeichnung

$$A = \frac{\lambda + 2\mu}{4\mu(3\lambda + 2\mu)\varkappa} \tag{11}$$

eingeführt ist.

Es entsteht nun die Frage, zu welcher Zeit und an welchem Orte jede der Spannungen S_r und S_T ihren maximalen Wert erreicht. Es kann sofort gezeigt werden, daß S_T ihren Größtwert im Mittelpunkt erreicht, und daß $(S_T)_{max}$ entweder an der Oberfläche der Kugel oder in deren Zentrum eintritt.

Um den ersten Teil dieser Behauptung zu rechtfertigen, wird es ausreichen zu zeigen, daß in jedem Zeitmoment t S_r eine monoton abnehmende Funktion von r ist. Da an der Kugeloberfläche ($r = R$) S_R verschwindet [was aus der Gleichung (2) sofort ersichtlich ist], so liegt $(S_r)_{max}$ im Zentrum.

Wir bilden, also von der Gleichung (2) ausgehend, $\frac{\partial S_r}{\partial r}$. Beachtet man noch (4) und (11), so ergibt sich

$$A\frac{\partial S_r}{\partial r} = -\frac{1}{3}\frac{\partial \overline{T}_r}{\partial r} = -\frac{\partial}{\partial r}\left\{\frac{\int_0^r r^2 T\,dr}{r^3}\right\} = -\frac{T - \overline{T}_r}{r},$$

letzteres bei nochmaliger Heranziehung der Gleichung (4). Da aber $T > \overline{T}_r$ ist[1]), so folgt hieraus

$$\frac{\partial S_r}{\partial r} < 0,$$

was zu beweisen war.

Setzt man in der Formel (9) $r = u = 0$, so findet man für den zur Zeit t größten Wert von S_r

$$A S_0 = -\frac{2 T_0}{\pi^2} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} e^{-m^2 x} \cdot \left[\frac{1}{m^2} + (-1)^m \frac{\pi^2}{3}\right]. \tag{12}$$

Um den absolut größten Wert von S_0 und damit auch von S_r zu bestimmen, haben wir $\frac{\partial S_0}{\partial t}$ gleich Null zu setzen und die Lösung der daraus folgenden transzendenten Gleichung

$$\sum_{m=1}^{\infty} \left[1 + (-1)^m \cdot \frac{\pi^2 m^2}{3}\right] \cdot e^{-m^2 x_0} = 0 \tag{13}$$

aufzusuchen. Es ergibt sich

$$e^{-x_0} = 0{,}5674, \tag{14}$$

$$x_0 = \left(\frac{a\pi}{R}\right)^2 \cdot t_0 = 0{,}5667,$$

$$t_0 = 0{,}0574 \cdot \frac{R^2}{a^2}. \tag{15}$$

Die Lösung (14) in (12) eingesetzt, liefert

$$(S_r)_{\max} = \frac{0{,}771 \,.\, (3\lambda + 2\mu) \,.\, \mu \varkappa}{\lambda + 2\mu} \cdot T_0, \tag{16}$$

und wir erhalten so den Satz:

Die maximale radiale Spannung wird im Mittelpunkt der Kugel erreicht; sie ist von deren Größe unabhängig und ist der Temperaturdifferenz T_0 proportional. Die Zeit t_0, in der sie erreicht wird, ist dem Quadrat des Halbmessers proportional.

Zu der Bestimmung des Maximums von S_T übergehend, zeigen wir erstens, daß S_T eine stetig abnehmende Funktion von r ist. (3) und (11) geben

$$3A \cdot \frac{\partial S_T}{\partial r} = -\frac{\partial}{\partial r}(3T - \overline{T}_r) = -2\frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial r}(T - \overline{T}_r). \tag{17}$$

---

[1]) Da T stetig von der Oberfläche nach dem Innern der Kugel abnimmt, so ist

$$\overline{T}_\varrho = \frac{3\int_0^\varrho r^2 T\,dr}{\varrho^3} < \frac{3 T_\varrho \int_0^\varrho r^2\,dr}{\varrho^3} = T_\varrho.$$

Hier kann die rechte Seite folgendermaßen umgeformt werden:

$$T-\overline{T}_r = \frac{T r^3 - 3\int_0^r r^2 T\,dr}{r^3} = \frac{\int_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\,dr}{r^3},$$

$$\frac{\partial (T-\overline{T}_r)}{\partial r} = \frac{r^4 \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - 4\int_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\,dr}{r^4} + \frac{\int_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\,dr}{r^4} = \frac{\int_0^r r^4 \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}\,dr}{r^4}$$

$$+\frac{\int_0^r r^3 \frac{\partial T}{\partial r}\,dr}{r^4} = \frac{\int_0^r r^3 \frac{\partial^2 (rT)}{\partial r^2}\,dr}{r^4} - \frac{\int_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\,dr}{r^4}.$$

Es ist also

$$-3A \cdot \frac{\partial S_T}{\partial r} = \frac{\int_0^r r^3 \cdot \frac{\partial^2 (rT)}{\partial r^2}\,dr}{r^4} + \left(2\frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\int_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\cdot dr}{r^4}\right). \quad (17')$$

Nun ergibt die Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial^2 (rT)}{\partial r^2} = \frac{1}{a^2}\frac{\partial (rT)}{\partial t},$$

daß $\frac{\partial^2 (rT)}{\partial r^2} > 0$ ist (die Temperatur wächst mit der Zeit), daß also $\frac{\partial (rT)}{\partial r}$ eine wachsende Funktion von r ist. Daraus folgt

$$\int_0^r r^2 \cdot \frac{\partial (rT)}{\partial r}\,dr < \frac{\partial (rT)}{\partial r} \cdot \int_0^r r^2\,dr = \frac{r^3}{3} \cdot \frac{\partial (rT)}{\partial r},$$

$$\frac{\int_0^r r^3 \frac{\partial T}{\partial r}\,dr}{r^4} + \frac{\int_0^r r^2 T\,dr}{r^4} < \frac{1}{3r} \cdot \left[r\frac{\partial T}{\partial r} + T\right],$$

$$\frac{\int_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\,dr}{r^4} < \frac{1}{3}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{3r} \cdot \frac{T r^3 - 3\int_0^r r^2 T\,dr}{r^3}$$

$$= \frac{1}{3}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{3}\frac{\int_0^r r^3 \frac{\partial T}{\partial r}\,dr}{r^4},$$

also

$$\frac{\int_0^r r^3 \cdot \frac{\partial T}{\partial r}\, dr}{r^4} < \frac{1}{2}\frac{\partial T}{\partial r}.$$

Für den in den runden Klammern stehenden Ausdruck in Gleichung (17') bekommt man jetzt

$$2\frac{\partial T}{\partial r} - \frac{\int_0^r r^3 \frac{\partial T}{\partial r}\, dr}{r^4} > \frac{3}{2}\frac{\partial T}{\partial r} > 0,$$

und da nach dem oben Bemerkten $\frac{\partial^2 (rT)}{\partial r^2} > 0$ ist, so ist das erste Glied auf der rechten Seite der Gleichung (17') auch positiv, also

$$\frac{\partial S_T}{\partial r} < 0,$$

was zu beweisen war [1]). Es erreicht mithin S_T seinen größten positiven Wert im Kugelmittelpunkt. Er ist übrigens dem Werte von S_r in diesem Punkte zu jeder Zeit gleich, was aus den Formeln (2) und (3) sofort erhellt [denn im Mittelpunkt ist $(T)_{r=0} = (\overline{T}_r)_{r=0}$]. Es herrscht also im Zentrum ein allseitig gleicher Zug, was von vornherein auch zu erwarten war. Der zweite extreme Wert von S_T liegt an der Oberfläche. Er beträgt

$$(S_T)_R = -\frac{3\,T_0}{\pi^2 A} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-m^2 x}}{m^2}, \tag{18}$$

ist also stets negativ und sein Betrag nimmt mit der Zeit ab. Seine maximale Größe ist

$$(S_T)_{\max} = -\frac{0{,}5\,T_0}{A} = -\frac{2\mu(3\lambda + 2\mu)\varkappa}{\lambda + 2\mu} \cdot T_0. \tag{19}$$

Tragen wir die Spannungsverteilungen zu irgend einer Zeit in einem Diagramm auf, so bekommen wir Kurven, deren allgemeiner Charakter durch Fig. 1 veranschaulicht wird.

Es sind dabei S_r und S_T in willkürlichen Einheiten gemessen.

Die radiale Spannung S_r ist in der ganzen Kugel positiv, S_T dagegen im inneren Teile (von $r = 0$ bis $r = 0{,}c$) positiv, wechselt aber nachher sein Zeichen und ist in der äußeren Kugelschicht negativ. Dies erklärt sich

[1]) Die Verwickeltheit des Beweises rührt davon her, daß in der Nähe der Oberfläche $\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}$ negativ wird, daß mithin $\frac{\partial T}{\partial r}$ dort abnimmt.

dadurch, daß die wärmere äußere Schicht sich ausdehnen möchte, daran aber durch den kälteren inneren Teil gehindert wird. Sie ist also komprimiert, wodurch eine Druckspannung in ihr erregt wird.

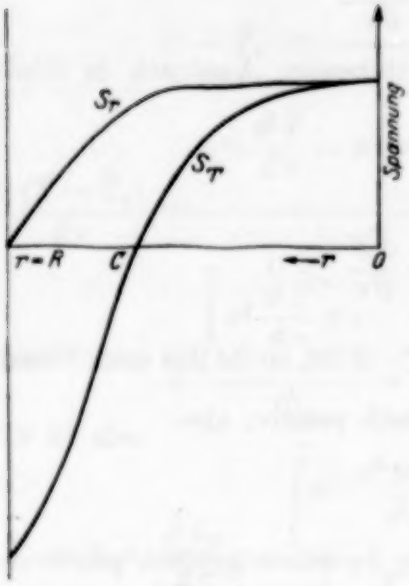


Fig. 1.

Die absolute Größe des maximalen Oberflächenwertes von S_T ist $\frac{2}{0{,}771} \simeq \frac{8}{3}$ mal größer als der absolut größte Wert von S_r (und auch von S_T) im Kugelmittelpunkt.

Wäre eine anfangs warme Kugel in ein kälteres Medium eingetaucht, so würde dies eine Vorzeichenumkehr bei T_0, also auch bei S_r und S_T bedeuten.

Hält man es für berechtigt, die vorliegende Analyse auf eine Steinsalzkugel anzuwenden [1]), so berechnet sich die maximale radiale Spannung $(S_r)_{max}$ nach der Formel (16) zu

$$(S_r)_{max} \simeq 8\, T_0\, \mathrm{kg/cm^2}$$

und die maximale Spannung S_T an der Oberfläche nach (19) zu

$$(S_T)_{max} \simeq -20{,}6\, T_0\, \mathrm{kg/cm^2},$$

wobei folgende Werte der Konstanten benutzt sind:

$$E = 4 \cdot 10^5\, \mathrm{kg/cm^2}, \quad \sigma = 0{,}22, \quad \varkappa = 4 \cdot 10^{-5},$$

und für t_0 gibt Formel (15)

$$t_0 \simeq 1{,}9\, R^2\, \mathrm{sec},$$

mit dem Werte

$$a^2 = 0{,}030\, \mathrm{cm^2/sec}.$$

Führt man in die Form (16) und (19) E und σ statt λ und μ ein, so bekommen sie eine etwas einfachere Gestalt:

$$(S_r)_{max} = 0{,}385 \cdot \frac{E}{1-\sigma}\, \varkappa\, T_0, \tag{16'}$$

$$(S_T)_{max} = -\frac{E}{1-\sigma}\, \varkappa\, T_0, \tag{19'}$$

[1]) Eigentlich ist dies gar nicht gestattet, da E für Steinsalz stark verschiedene Werte je nach der betrachteten Richtung aufweist ($E = 4 \cdot 10^5$ kg/cm² bis $3 \cdot 10^5$ kg/cm²). Die im Text gegebene Berechnung gehört zu einer fiktiven isotropen Kugel, deren Wärmeleitungskonstante a^2 und deren kubische Kompressibilität $\frac{1}{K} = \frac{2}{3\lambda + 2\mu}$ denen von Steinsalz gleich sind und deren E die Größe $4 \cdot 10^5$ kg/cm² hat. Für die Kompressibilität ist der Wert $\frac{1}{K} = 4{,}2 \cdot 10^{-5}$ (nach Voigt) angenommen, woraus der im Text angegebene Wert $\sigma = 0{,}22$ berechnet ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Spannungsverteilung in einer isotropen, durch Wärmeleitung von außen erwärmten Kugel bestimmt.

2. Es ergibt sich, daß die radiale Spannung S_r zu jeder Zeit ihren größten Wert im Mittelpunkt der Kugel hat. Am Anfang der Erwärmung ist S_r durchweg Null, wächst dann mit der Zeit, erreicht seinen absolut größten Wert im Zentrum zur Zeit $t_0 = 0{,}0574 \cdot \frac{R^2}{a^2}$ und sinkt dann allmählich wieder auf Null.

3. Was die tangentiale Spannung S_T anbelangt, so ist ihr Wert im Mittelpunkt der Kugel dem Werte von S_r an diesem Orte zu jeder Zeit gleich, nimmt bei Entfernung vom Zentrum stetig ab und ist an der Oberfläche stets negativ. Der absolut größte (übrigens negative) Wert von S_T besteht an der Oberfläche der Kugel im Anfangsaugenblick.

Die maximalen Werte von S_r und S_T sind von der Größe der Kugel und der Wärmeleitungskonstante a^2 unabhängig und der anfänglichen Temperaturdifferenz proportional.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Bemerkung zu meiner Arbeit „Zum quadratischen Starkeffekt der Alkalien".

Von **W. Thomas** in Breslau.

(Eingegangen am 12. Dezember 1925.)

Auf S. 599 der erwähnten Arbeit[1]) ist von alten Messungen Ladenburgs und den neuen Untersuchungen über die anomale Dispersion die Rede. Gemeint sind die Messungen über den inversen Starkeffekt[2]), sowie neue Untersuchungen über die anomale elektrische Doppelbrechung am Na-Dampf von Ladenburg und Kopfermann[3]), in denen an der D_2-Linie eine elektrische Doppelbrechung nachgewiesen wird, an D_1 dagegen nicht; aus der Größe der Doppelbrechung an D_2 wird die Verschiebung der π-Komponente gegen die σ-Komponenten bestimmt.

Ich habe ferner nachzutragen, daß der Gedankengang, der die Berechnung der elektrischen Störungsenergie ermöglichte (siehe S. 591), auch dem graphischen Verfahren zugrunde liegt, das Herr Bartels zur Darstellung von Fourierkoeffizienten wasserstoffunähnlicher Bahnen angegeben hat[4]).

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 586, 1925.
[2]) Phys. ZS. **22**, 549, 1921; ZS. f. Phys. **28**, 51, 1924.
[3]) Berl. Ber. 1925, S. 420.
[4]) ZS. f. Phys. **32**, 415, 1925.

Zur Quantenmechanik. II.

Von M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan in Göttingen.

(Eingegangen am 16. November 1925.)

Die aus Heisenbergs Ansätzen in Teil I dieser Arbeit entwickelte Quantenmechanik wird auf Systeme von beliebig vielen Freiheitsgraden ausgedehnt. Die Störungstheorie wird für nicht entartete und eine große Klasse entarteter Systeme durchgeführt und ihr Zusammenhang mit der Eigenwerttheorie Hermitescher Formen nachgewiesen. Die gewonnenen Resultate werden zur Ableitung der Sätze über Impuls und Drehimpuls und zur Ableitung von Auswahlregeln und Intensitätsformeln benutzt. Schließlich werden die Ansätze der Theorie auf die Statistik der Eigenschwingungen eines Hohlraumes angewendet.

Einleitung. Die vorliegende Arbeit versucht den weiteren Ausbau der Theorie einer allgemeinen quantentheoretischen Mechanik, deren physikalische und mathematische Grundlagen in zwei vorausgegangenen Arbeiten der Verfasser[1]) dargestellt sind. Es erwies sich als möglich, die genannte Theorie auf Systeme von mehreren Freiheitsgraden zu erweitern[2]) (Kap. 2) und durch Einführung der „kanonischen Transformationen" das Problem der Integration der Bewegungsgleichungen auf bekannte mathematische Fragestellungen zurückzuführen; dabei ergab sich mittels dieser Theorie der kanonischen Transformationen einerseits eine Störungstheorie (Kap. 1, § 4), die eine weitgehende Ähnlichkeit mit der klassischen Störungstheorie aufweist, andererseits ein Zusammenhang der Quantenmechanik mit der mathematisch so hochentwickelten Theorie der quadratischen Formen unendlich vieler Variablen (Kap. 3). — Bevor wir aber auf die Darstellung dieser weiteren Entwicklung der Theorie eingehen, werden wir ihren physikalischen Inhalt genauer zu umgrenzen suchen.

Der Ausgangspunkt der versuchten Theorie war die Überzeugung, daß es nicht möglich sein werde, der Schwierigkeiten, die uns in der Quantentheorie gerade in den letzten Jahren auf Schritt und Tritt begegneten, Herr zu werden, ehe für die Mechanik der Atom- und Elektronenbewegungen ein mathematisches System von Beziehungen zwischen prinzipiell beobachtbaren Größen zur Verfügung stände von ähnlicher

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925. M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925. Im folgenden als (Teil) I zitiert.

[2]) Anm. bei der Korr. In einer inzwischen erschienenen Arbeit von P. Dirac (Proc. Roy. Soc. London **109**, 642, 1925) sind unabhängig einige der in Teil I und in dieser Arbeit enthaltenen Gesetzmäßigkeiten und weitere neue Folgerungen aus der Theorie angegeben worden.

Einfachheit und Einheit, wie das System der klassischen Mechanik. Ein solches System von quantentheoretischen Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen wird allerdings gegenüber der bisherigen Quantentheorie den Mangel aufweisen müssen, daß es nicht unmittelbar geometrisch anschaulich interpretiert werden kann, da ja die Elektronenbewegungen nicht in den uns geläufigen Begriffen von Raum und Zeit beschrieben werden können; es wird ein charakteristischer Zug der neuen Theorie sein, daß sie ebensosehr eine Abänderung der bisherigen Kinematik wie der bisherigen Mechanik darstellt; es wird aber ein wichtiger Vorzug dieser Quantenmechanik darin bestehen, daß die Grundpostulate der Quantentheorie einen vollkommen organischen Bestandteil dieser Mechanik ausmachen, daß also z. B. die Existenz diskreter stationärer Zustände für die neue Theorie ebenso natürlich ist, wie etwa die Existenz diskreter Eigenschwingungsfrequenzen für die klassische Theorie (vgl. Kap. 3). Wenn man eben die fundamentalen, durch die quantentheoretischen Grundpostulate gegebenen Unterschiede zwischen Quantentheorie und klassischer Theorie im Auge behält, so scheint uns ein Formalismus, wie der in den beiden oben zitierten Arbeiten und im folgenden versuchte, wenn er sich als richtig erweisen sollte, eine Quantenmechanik darzustellen, die der klassischen so ähnlich ist, wie man nur irgendwie hoffen konnte. Wir erinnern hier nur an die Gültigkeit von Energie- und Impulssatz und an die Form der Bewegungsgleichungen (Kap. 1, § 2). Dieser Ähnlichkeit der neuen Teorie mit der klassischen entspricht es auch, daß von einem selbständigen Korrespondenzprinzip neben dieser Theorie wohl nicht die Rede sein kann; vielmehr kann die Theorie selbst als exakte Formulierung des Bohrschen Korrespondenzgedankens aufgefaßt werden. Es wird eine wichtige Aufgabe für die weitere Entwicklung der Theorie sein, die Art dieser Korrespondenz genauer zu untersuchen und den Übergang von der symbolischen Quantengeometrie in die anschauliche klassische Geometrie zu beschreiben. Im Hinblick auf diese Frage scheint es uns ein besonders wesentlicher Zug der neuen Theorie, daß in ihr die kontinuierlichen Spektra und die Linienspektra der Atome gleichberechtigt nebeneinander auftreten, d. h. als Lösung ein und derselben Bewegungsgleichung erscheinen und mathematisch eng miteinander verknüpft sind (vgl. Kap. 3, § 3); eine Unterscheidung zwischen „gequantelten“ und „ungequantelten“ Bewegungen verliert in dieser Theorie offenbar jeden Sinn, da in ihr nicht von einer Quantenbedingung die Rede ist, die bestimmte Bewegungen aus einer großen Anzahl von möglichen aussondert; an Stelle dieser Bedingung tritt vielmehr eine

quantenmechanische Grundgleichung (Kap. 1, § 1), die für alle möglichen Bewegungen Geltung hat und die notwendig ist, um dem Bewegungsproblem überhaupt einen bestimmten Sinn zu geben.

Obwohl wir nun gerne aus der mathematischen Einheitlichkeit und Einfachheit der hier versuchten Theorie schließen möchten, daß sie schon wesentliche Züge der wirklichen Verhältnisse beim Problem des Atombaues wiedergibt, so muß man sich doch darüber klar sein, daß die Theorie eine Lösung der prinzipiellen Schwierigkeiten der Quantentheorie noch nicht geben kann. Die Kräfte, die dem Strahlungswiderstand der klassischen Theorie entsprechen, sind noch nicht in die Theorie eingearbeitet und für den Zusammenhang des Problems der Kopplung mit der hier versuchten Quantenmechanik sind nur einige undeutliche Anzeichen vorhanden (vgl. Kap. 1, § 5). Trotzdem scheint es, als ob diese prinzipiellen quantentheoretischen Schwierigkeiten vom Standpunkt der neuen Theorie aus ein anderes Aussehen zeigten, als bisher und als ob doch eine mehr als bisher begründete Hoffnung zur späteren Lösung dieser Probleme bestünde. Denken wir z. B. an die Frage der Stoßprozesse. Auf die grundsätzlichen Schwierigkeiten, die in der bisherigen Theorie einer Vereinigung der Grundpostulate der Quantentheorie mit der Gültigkeit des Energiesatzes bei schnellen Stößen im Wege stehen, hat in letzter Zeit besonders Bohr[1]) hingewiesen. In der hier versuchten Theorie ergeben sich nun sowohl die Grundpostulate, wie der Energiesatz als mathematische Folgen der quantenmechanischen Gleichungen und die Ergebnisse der Franck-Hertzschen Stoßversuche scheinen so eine naturgemäße mathematische Konsequenz der Theorie; daher darf man hoffen, daß bei einer künftigen Behandlung der Stoßprobleme auf Grund der Quantenmechanik eben wegen des organischen Zusammenhanges der Grundpostulate mit dieser Mechanik Schwierigkeiten der erwähnten Art nicht auftreten werden.

Der Fragenkomplex der anomalen Zeemaneffekte zeigt zunächst vom Standpunkt der hier versuchten Theorie aus kaum ein anderes Aussehen als bisher. Der in den Grundvoraussetzungen dieser Theorie enthaltene innige Zusammenhang der „aperiodischen" und der „periodischen Bahnen" bringt zwar mit sich, daß wir nicht sicher sein können, daß das Larmorsche Theorem allgemein gilt (Kap. 4, § 2); die Voraussetzungen für die Gültigkeit dieses Theorems sind beim Oszillator, nicht aber ohne weiteres beim Kernatom erfüllt. Doch ist es nicht wahrscheinlich, daß dieser Gesichtspunkt zu einer Deutung der anomalen Zeemaneffekte führen

[1]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **34**, 142, 1925.

kann; vielmehr dürfte die Quantenmechanik bei den Zeemaneffekten mit denselben Schwierigkeiten zu kämpfen haben wie die bisherige Theorie; das Problem der anomalen Zeemaneffekte ist aber neuerdings durch eine Note von Uhlenbeck und Goudsmit[1]) in ein neues Stadium getreten. Diese Verfasser machen die Annahme, daß das Elektron selbst ein mechanisches und magnetisches Moment besitze (deren Verhältnis doppelt so groß sein solle, wie bei Atomen), daß es also eigentlich gar keine anomalen Zeemaneffekte gebe; durch diese Annahme fallen die Schwierigkeiten bei den statistischen Gewichten fort und es ergibt sich eine qualitative Deutung sämtlicher mit dem Problem der Multiplettstruktur und der Zeemaneffekte zusammenhängenden Phänomene; die Frage, ob man dadurch schon eine quantitative Deutung dieser Erscheinungen erhält, kann allerdings erst durch genauere Untersuchungen mit den Methoden der Quantenmechanik beantwortet werden; einige Resultate des Kap. 4 scheinen bezüglich der Zeemaneffekte diese Hoffnung auf die Möglichkeit einer späteren quantitativen Deutung zu bestärken.

Schließlich haben wir noch versucht, ein bekanntes statistisches Problem mit den durch die Theorie gegebenen neuen Methoden zu behandeln: Bekanntlich kann man durch Quantelung der Eigenschwingungen eines (in spiegelnde Wände eingeschlossenen) Hohlraums nach den bisherigen Methoden zu Ergebnissen kommen, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den Ansätzen der Lichtquantentheorie aufweisen und die eine Ableitung der Planckschen Formel gestatten. Man erhält aber, wie stets von Einstein[2]) hervorgehoben wurde, bei einer solchen halbklassischen Behandlung der Hohlraumstrahlung einen falschen Wert für das mittlere Schwankungsquadrat der Energie in einem Teilvolumen. Dieses Ergebnis muß als besonders schwerwiegender Einwand gegen die bisherigen Methoden der Quantentheorie angesehen werden, weil es sich einerseits hier um ein Versagen der Theorie schon beim einfachen Problem des harmonischen Oszillators handelt, und weil andererseits die genannte Schwierigkeit auch bei jeder Statistik der Eigenschwingungen irgend eines mechanischen Systems, z. B. eines Kristallgitters, auftreten würde. Wir haben nun gefunden, daß die auf Grund der Kinematik und Mechanik der hier versuchten Theorie durchgeführte entsprechende Rechnung zum richtigen Werte des Schwankungsquadrates, wie zur Planckschen Formel führt, was wohl als wichtige Stütze für die hier versuchte Quantenmechanik anzusehen ist.

[1]) G. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwiss. **13**, 953, 1925.
[2]) A. Einstein, Phys. ZS. **10**, 185, 817, 1909.

Kapitel 1. Systeme von einem Freiheitsgrad.

§ 1. Grundprinzipien. I. Eine quantentheoretische Größe a — sei es Koordinate oder Impuls oder irgend eine Funktion beider — wird repräsentiert durch die Gesamtheit der Größen

$$a(n\,m)\,e^{2\pi i\nu(n\,m)t} \tag{1}$$

oder auch unter Weglassung des für alle zum System gehörigen Größen gleichen (nur von den Indizes n und m abhängigen) Faktors $e^{2\pi i\nu(n\,m)t}$ durch die Gesamtheit der Zahlen

$$a(n\,m). \tag{2}$$

Wir können also von einer (übrigens unendlichen) „Matrix" a sprechen.

II. Die Rechenoperationen, wie Addition, Multiplikation der quantentheoretischen Größen sind entsprechend den für Matrizen gültigen Rechenregeln definiert.

III. Gegeben sei eine durch Additionen und Multiplikationen von Matrizen definierte Funktion $f(x_1, x_2, \ldots x_s)$, wo die $x_1, x_2, \ldots x_s$ quantentheoretische Größen bedeuten. Dann führen wir zwei Arten von Differentialquotienten der Funktion f nach einer der Größen x (etwa x_1) ein:

a) Differentialquotient erster Art:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \lim_{\alpha \to 0} \frac{f(x_1 + \alpha\,\mathbf{1}, x_2, \ldots, x_s) - f(x_1, x_2, \ldots, x_s)}{\alpha}, \tag{3}$$

wo α eine Zahl und $\mathbf{1}$ die durch

$$\mathbf{1} = (\delta_{n\,m}), \quad \delta_{n\,m} = \begin{cases} 1 \text{ für } n = m \\ 0 \quad , \quad n \neq m \end{cases}$$

definierte Einheitsmatrix ist.

b) Differentialquotient zweiter Art, definiert durch [1])

$$\frac{\partial f}{\partial x_1}(n\,m) = \frac{\partial D(f)}{\partial x_1(m\,n)}, \tag{4}$$

wo $D(f)$ die Diagonalsumme der Matrix f bedeutet.

Äußerlich werden wir die beiden Arten von Differentiationen durch den Bruchstrich [dicker Bruchstrich für a), dünner für b)] unterscheiden.

Die Differentiation zweiter Art wurde in Teil I ausschließlich benutzt, da sie eine einfache Formulierung des Variationsprinzips der Quantenmechanik ermöglicht und daher als naturgemäß erscheint. Für manche Rechnungen ist jedoch der Differentialquotient erster Art bequemer zu handhaben. Allgemein mag bemerkt werden, daß die Einführung eines Differentialquotienten in der Quantenmechanik etwas

[1]) Vgl. Teil I.

künstlich ist und daß die Operationen der linken Seite von (6) das naturgemäße Analogon zum Differentialquotienten der klassischen Theorie darstellen. Es ist für die Formulierung der kanonischen Gleichungen wichtig, festzustellen, daß für die Energiefunktion $H(pq)$ die beiden Arten (3) und (4) der Differentiation identisch werden[1]).

IV. Das Rechnen mit den quantentheoretischen Größen würde wegen der Nichtgültigkeit des kommutativen Gesetzes der Multiplikation in gewissem Sinne unbestimmt bleiben, wenn nicht der Wert von $pq - qp$ vorgeschrieben würde[2]). Wir führen daher als fundamentale quantenmechanische Relation ein:

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i} 1. \tag{5}$$

Auf die korrespondenzmäßig-physikalische Bedeutung dieser Relation werden wir später zu sprechen kommen. An dieser Stelle scheint es uns wichtig, hervorzuheben, daß Gleichung (5), Kap. 1, die einzige unter den Grundgleichungen der hier versuchten Quantenmechanik ist, in welchen die Plancksche Konstante h vorkommt. Es ist befriedigend, daß die Konstante h an dieser Stelle schon in so einfacher Form in die Grundlagen der Theorie eingeht; außerdem erkennt man aus (5), Kap. 1, daß die neue Theorie im Limes $h = 0$ in die klassische übergehen dürfte, wie es physikalisch gefordert werden muß.

---

[1]) In der Tat wurden ja für die Energiefunktion H in Teil I nicht irgendwelche Funktionen etwa der Form

$$H^* = \sum a_{sr} p^s q^r$$

zugelassen, sondern durch symmetrisierte Funktionen ersetzt, die zu denselben Hamiltonschen Gleichungen Anlaß gaben:

$$H = \sum a_{sr} \frac{1}{s+1} \sum_{l=0}^{s} p^{s-l} q^r p^l.$$

Für diese symmetrisierten Funktionen H aber gilt nach den in Teil I abgeleiteten Formeln

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \sum a_{sr} \frac{1}{s+1} \left\{ \sum_{l=0}^{s-1} (s-l) p^{s-1-l} q^r p^l + \sum_{l=1}^{s} l p^{s-l} q^r p^{l-1} \right\}$$

$$= \sum a_{sr} \sum_{l=0}^{s-1} p^{s-1-l} q^r p^l = \frac{\partial H}{\partial p}.$$

$$\frac{\partial H}{\partial q} = \sum a_{sr} \frac{r}{s+1} \sum_{l=0}^{s} p^{s-l} q^{r-1} p^l = \sum a_{sr} \sum_{j=0}^{r-1} q^{r-1-j} p^s q^j = \frac{\partial H}{\partial q}.$$

[2]) Die Bewegungsgleichungen lassen lediglich erkennen, daß diese Differenz eine Diagonalmatrix sein muß.

Aus der Gleichung (5), Kap. 1 kann noch eine später wichtige Beziehung abgeleitet werden:

Sei $f(pq)$ irgend eine Funktion von p und q, so gilt:

$$\left.\begin{aligned} fq - qf &= \frac{\partial f}{\partial p}\frac{h}{2\pi i}, \\ pf - fp &= \frac{\partial f}{\partial q}\frac{h}{2\pi i}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Denn nehmen wir einmal an, diese Gleichungen seien richtig für irgend zwei Funktionen φ und ψ, dann sind sie auch richtig für $\varphi + \psi$ und $\varphi \cdot \psi$. Für $\varphi + \psi$ ist dies trivial, für $\varphi \cdot \psi$ ergibt eine leichte Rechnung:

$$\begin{aligned} \varphi \cdot \psi q - q\varphi\psi &= \varphi(\psi q - q\psi) + (\varphi q - q\varphi)\psi \\ &= \left(\varphi\frac{\partial \psi}{\partial p} + \frac{\partial \varphi}{\partial p}\psi\right)\frac{h}{2\pi i} = \frac{\partial(\varphi\psi)}{\partial p}\frac{h}{2\pi i}; \end{aligned}$$

analog für $p\varphi\psi - \varphi\psi p$.

Nun gilt die Relation (6) für p und q, also auch für jede Funktion f, die formal nach Potenzen von p und q entwickelbar ist.

§ 2. Die kanonischen Gleichungen, Energiesatz und Frequenzbedingung Seien jetzt eine Energiefunktion $H(pq)$ und die zugehörigen kanonischen Gleichungen

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}; \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \tag{7}$$

gegeben. Aus dem Kombinationsprinzip für

$$\nu(nm) + \nu(mk) = \nu(nk) \tag{8}$$

folgt, daß ν dargestellt werden kann in der Form

$$\nu(nm) = \frac{W_n - W_m}{h}. \tag{9}$$

Wir führen jetzt eine quantentheoretische Größe W ein als „Termgröße", definiert durch

$$W(nm) = \begin{cases} W_n \text{ für } n = m \\ 0 \quad \text{„} \quad n \neq m. \end{cases}$$

W ist also eine Diagonalmatrix.

Dann gilt für irgend eine quantentheoretische Größe:

$$\dot{a} = \frac{2\pi i}{h}(Wa - aW). \tag{10}$$

In der Tat war ja (vgl. Teil I) $\dot{a}$ definiert durch

$$a(nm) = 2\pi i\,\nu(nm)\,a(nm).$$

Zu den Grundpfeilern der Theorie, die wir hier aufzubauen suchen, gehört der Energiesatz ($H = \text{const}$) und die Frequenzbedingung $\left(\nu(n\,m) = \frac{H_n - H_m}{h};\ H_n = W_n + \text{const}\right)$.

Den Beweis für diese beiden Sätze führen wir, indem wir die Beziehungen (6) und (10) in Gl. (7) (Kap. I) einsetzen.

Dann ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} Wq - qW &= Hq - qH \\ Wp - pW &= Hp - pH \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

oder auch

$$\begin{aligned} (W - H)q - q(W - H) &= 0, \\ (W - H)p - p(W - H) &= 0. \end{aligned}$$

Die Größe $W - H$ ist also mit p und q, daher auch mit jeder Funktion von p, q, insbesondere auch mit H vertauschbar:

$$(W - H)H - H(W - H) = 0.$$

Daraus folgt nach (10), Kap. 1:

$$\dot{H} = 0. \tag{12}$$

Damit ist der Energiesatz bewiesen, H ist als Diagonalmatrix $H(n\,m) = \delta_{n\,m} H_n$ erkannt. Aus (11), Kap. 1, folgt nun unmittelbar auch die Frequenzbedingung:

$$q(n\,m)(H_n - H_m) = q(n\,m)(W_n - W_m), \tag{13}$$

d. h.

$$\frac{H_n - H_m}{h} = \nu(n\,m). \tag{14}$$

Wir haben bisher aus den kanonischen Gleichungen mit Hilfe der Grundgleichung (5), Kap. 1, Energiesatz und Frequenzbedingung bewiesen. Nachträglich aber können wir den Beweis auch umkehren. Wir wissen, daß Energiesatz und Frequenzbedingung richtig sind. Wenn also die Energiefunktion H als analytische Funktion irgendwelcher Variablen P, Q gegeben ist, so gelten immer dann, wenn

$$PQ - QP = \frac{h}{2\pi i}\,1$$

ist, die kanonischen Gleichungen:

$$\dot{Q} = \frac{\partial H}{\partial P}, \quad \dot{P} = -\frac{\partial H}{\partial Q}. \tag{15}$$

Dies folgt unmittelbar daraus, daß die Größen $PH - HP$ bzw. $HQ - QH$ in doppelter Weise, nämlich entsprechend (6), Kap. 1, und entsprechend Gleichung (10), Kap. 1, interpretiert werden können.

§ 3. Kanonische Transformationen. Unter einer „kanonischen Transformation" der Variablen p, q in neue Variable P, Q wird man nach dem Vorhergehenden eine Transformation verstehen, bei welcher

$$pq - qp = PQ - QP = \frac{h}{2\pi i} \tag{16}$$

ist; denn dann gelten für P, Q wie für p, q die kanonischen Gleichungen (7), Kap. 1, bzw. (15), Kap. 1.

Eine allgemeine Transformation, die dieser Bedingung genügt, heißt

$$\left.\begin{aligned} P &= SpS^{-1} \\ Q &= SqS^{-1} \end{aligned}\right\}, \tag{17}$$

wo S eine beliebige quantentheoretische Größe bedeutet; wir möchten vermuten, daß (17), Kap. 1, sogar die allgemeinste kanonische Transformation darstellt. Die Transformation (17), Kap. 1, hat noch die einfache Eigenschaft, daß für irgend eine Funktion $f(P, Q)$ gilt:

$$f(P, Q) = Sf(p, q)S^{-1}, \tag{18}$$

wobei $f(p, q)$ aus $f(P, Q)$ dadurch hervorgeht, daß P durch p, Q durch q unter Beibehaltung der Funktionsform ersetzt wird. Der Beweis dieser Behauptung für Funktionen im Sinne unserer Definition folgt unmittelbar aus der Bemerkung, daß der Satz für Summe und Produkt mit Summanden bzw. Faktoren p, q gilt.

Die Wichtigkeit der kanonischen Transformation beruht auf folgendem Satze: Wenn irgend ein Wertepaar p_0, q_0 gegeben ist, das der Gleichung (15), Kap. 1, genügt, so kann man das Problem der Integration der kanonischen Gleichungen für eine Energiefunktion $H(pq)$ reduzieren auf das folgende Problem: Es ist eine Funktion S so zu bestimmen, daß mit

$$p = Sp_0S^{-1}, \quad q = Sq_0S^{-1} \tag{19}$$

die Funktion

$$H(pq) = SH(p_0q_0)S^{-1} = W \tag{20}$$

eine Diagonalmatrix wird. Gleichung (20), Kap. 1, ist das Analogon zur Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung; S entspricht in gewisser Weise der Wirkungsfunktion.

§ 4. Störungstheorie. Es sei vorgelegt das durch die Energiefunktion definierte mechanische Problem:

$$H = H_0(pq) + \lambda H_1(pq) + \lambda^2 H_2(pq) + \cdots \tag{21}$$

Wir nehmen das durch die Energiefunktion $H_0(pq)$ definierte mechanische Problem als gelöst an; es seien also Lösungen p_0, q_0 bebekannt, die der Bedingung $p_0q_0 - q_0p_0 = \frac{h}{2\pi i}\mathbf{1}$ genügen und

$H_0(p_0 q_0) = W_0$ zu einer Diagonalmatrix machen. Dann suchen wir eine Transformationsfunktion S so zu bestimmen, daß

$$p = S p_0 S^{-1}, \quad q = S q_0 S^{-1}, \tag{22}$$

und daß

$$H(pq) = S H(p_0 q_0) S^{-1} = W,$$

d. h. gleich einer Diagonalmatrix wird. Wir versuchen zur Lösung den Ansatz:

$$S = 1 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots \tag{23}$$

Dann ist

$$S^{-1} = 1 - \lambda S_1 + \lambda^2 (S_1^2 - S_2) + \lambda^3 \ldots \tag{24}$$

Nehmen wir für H den Ausdruck (21), Kap. 1, so können wir nach Potenzen von λ ordnen und erhalten die Näherungsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} H_0(p_0 q_0) &= W_0 \\ S_1 H_0 - H_0 S_1 + H_1 &= W_1 \\ S_2 H_0 - H_0 S_2 + H_0 S_1^2 - S_1 H_0 S_1 + S_1 H_1 - H_1 S_1 + H_2 &= W_2 \\ \cdots\cdots\cdots\

Die Bedeutung der Gleichung (8), Kap. 1, beruht darauf, daß aus ihr der Hermitesche Charakter der Matrizen p, q folgt; denn nach (22), Kap. 1, wird [1])

$$q^* = S^* q_0^* S^{*-1} = \tilde{S}^{-1} \tilde{q}_0 \tilde{S} = \tilde{q},$$

und analog für p.

In erster Näherung folgt aus (26), Kap. 1, wie in der klassischen Theorie:

$$W_1 = \overline{H}_1; \tag{29}$$

sodann

$$S_1(mn) = \frac{H_1(mn)}{h\nu_0(mn)}(1 - \delta_{mn}). \tag{30}$$

Dieser Ausdruck erfüllt in der Tat die Bedingung (28), Kap. 1, wegen der Voraussetzung, daß H_1 eine Hermitesche Form ist. Nunmehr kann man die Energie in zweiter Näherung berechnen und findet:

$$W_2 = \overline{H}_2 + \frac{1}{h}\sum_l{}' \frac{H_1(nl)\,H_1(ln)}{\nu_0(nl)}, \tag{31}$$

wo der Akzent am Summenzeichen bedeutet, daß die Glieder mit verschwindendem Nenner ($l = n$) fortzulassen sind.

In dieser Weise kann man fortfahren und sukzessive alle Glieder der Reihen W und S bestimmen. Setzt man die Reihe für S in (22), Kap. 1, ein, so erhält man die Entwicklungen

$$q = q_0 + \lambda q_1 + \lambda^2 q_2 + \cdots,$$
$$p = p_0 + \lambda p_1 + \lambda^2 p_1 + \cdots$$

mit bekannten Koeffizienten. So lautet z. B. die erste Näherung

$$q_1 = S_1 q_0 - q_0 S_1,$$
$$p_1 = S_1 p_0 - p_0 S_1;$$

oder ausführlich:

$$\left.\begin{aligned} q_1(mn) &= \frac{1}{h}\sum_k{}'\left(\frac{H_1(mk)\,q_0(kn)}{\nu_0(mk)} - \frac{q_0(mk)\,H_1(kn)}{\nu_0(kn)}\right) \\ p_1(mn) &= \frac{1}{h}\sum_k{}'\left(\frac{H_1(mk)\,q_0(kn)}{\nu_0(mk)} - \frac{q_0(mk)\,H_1(kn)}{\nu_0(kn)}\right) \end{aligned}\right\}. \tag{32}$$

Die Formeln (32), Kap. 1, bedeuten die Ergebnisse der Kramersschen Dispersionstheorie [2]) im Grenzfall unendlich kleiner Frequenz des äußeren Feldes; diese Möglichkeit einer einfachen Ableitung der sonst auf Grund von Korrespondenzbetrachtungen gewonnenen Formeln scheint uns sehr

[1]) Man beachte die Rechenregel $\widetilde{(ab)} = \tilde{b}\tilde{a}$.

[2]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924; **114**, 310, 1924. Vgl. auch R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwiss. **11**, 584, 1923.

zugunsten der hier versuchten Theorie zu sprechen. Gleichung (31), Kap. 1, wurde von Born[1]) durch Umdeutung der entsprechenden klassischen Formeln erhalten. Die Glieder $m = n$ der Gleichung (32), Kap. 1, entsprechen der Kramersschen Formel für das gewöhnliche Dispersionslicht, die anderen Glieder $m \neq n$ entsprechen den von Kramers und Heisenberg[2]) angegebenen Formeln für das „Streulicht der Kombinationsfrequenzen". Die letzteren Ausdrücke wurden von Pauli[3]) zur Berechnung der Intensitäten der in äußeren elektrischen Feldern auftretenden (sonst „verbotenen") Übergänge bei Hg benutzt. Für die Ableitung der allgemeinen Dispersionsformeln (wenn die Frequenz des äußeren Feldes nicht verschwindet) sind noch allgemeinere Betrachtungen über die Wirkung zeitlich veränderlicher äußerer Kräfte notwendig, zu denen wir jetzt übergehen werden.

§ 5. Systeme, bei denen die Zeit explizite in der „Energiefunktion" vorkommt. Die Behandlung der quantenmechanischen Wirkung äußerer Kräfte, die explizite von der Zeit abhängen, scheint uns deshalb von besonderem Interesse, weil bei diesem Problem einige Unterschiede zwischen der quantentheoretischen und der klassischen Mechanik charakteristisch zu Tage kommen. Das Problem der Wirkung zeitlich veränderlicher äußerer Kräfte ist aufzufassen als Grenzfall des Problems der Wechselwirkung zweier Systeme, wobei der Einfluß der Wechselwirkung auf das eine System (es heiße A) so gering ist, daß die Wirkungen auf das andere System (B) durch diesen Einfluß nicht verändert werden. Betrachten wir also jetzt vom Standpunkt der Quantenmechanik die Kopplung zweier Systeme A, B; die Hamiltonsche Funktion zerfalle in drei Teile H_A, λH_B und $\varepsilon \lambda H_{AB}$ (λ sei ein zunächst willkürlicher Parameter, ε eine kleine Größe). Das System A sei bekannt. Zur Berechnung der Bewegungen von B genügt es in der klassischen Theorie, wenn man für die Koordinaten von B die Bewegungsgleichungen [aus der Hamiltonschen Funktion $\lambda (H_B + \varepsilon H_{AB})$] aufstellt, wobei man für die Koordinaten von A ihre Lösungen als Funktion der Zeit (für die bestimmten vorliegenden Werte der Konstanten in A) einsetzt. Hierdurch tritt eben bei Vernachlässigung der Rückwirkung neben der Konstanten von A nur die Zeit als neue Variable im Störungsproblem für B auf. In der Quantenmechanik liegen die Verhältnisse ebenso, wenn wir uns auf die Störungen erster Ordnung (d. h. die mit ε proportionalen Glieder

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **26**, 379, 1924.
[2]) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.
[3]) W. Pauli, Verhandl. d. dän. Akad. d. Wiss. (Im Erscheinen.)

in den Koordinaten, Impulsen usw. von B) beschränken. Anders aber ist es bei den Störungen höherer Ordnung. Denn bei der Berechnung der Störungen höherer Ordnung kommen Produktbildungen vor aus Größen, von denen mehr als eine die Koordinaten von A implizite enthält. Dies bedeutet aber nach den Regeln der quantenmechanischen Produktbildung, daß es keineswegs genügt, die „äußeren Kräfte als Funktionen der Zeit" für die bestimmten Werte der Konstanten in A zu kennen, sondern diese äußeren Kräfte müssen uns für alle Werte der Konstanten bekannt sein. Damit scheint aber der Begriff der äußeren Kräfte eigentlich den Sinn zu verlieren. Die Auflösung dieser Schwierigkeit scheint uns in der Bemerkung zu liegen, daß die Rückwirkung selbst zu Gliedern der Ordnung $\lambda \varepsilon^2$ in den Koordinaten von B Anlaß gibt, daß also eine gleichzeitige Vernachlässigung der Rückwirkung und Berechnung der Glieder mit ε^2 in B nur dann einen Sinn hat, wenn auch λ als sehr klein betrachtet werden kann, d. h. physikalisch, wenn eine Abänderung der Größen in A um Beträge von der Ordnung der entsprechenden Größen in B keine merkliche Änderung der Wirkung von A auf B herbeiführen würde. In dieser Annäherung aber läßt sich auch die quantenmechanische Produktbildung und daher die Berechnung der Störungen höherer Ordnung in ε wieder durchführen, und zwar reduzieren sich die Regeln dieser Produktbildung einfach auf die der klassischen Multiplikation, da ja die in H_{AB} eingehenden Koordinaten, Amplituden und Frequenzen in dieser Näherung nicht von den Konstanten in A abhängen. In diesem Sinne könnte z. B. die Wirkung eines starken elektromagnetischen Wechselfeldes auf ein Atom durchaus als Wirkung einer „äußeren Kraft" unter Vernachlässigung der Rückwirkung berechnet werden, da die Energie des Feldes im Vergleich zu der des Atoms als unendlich angesehen werden kann. Auch die Wirkung einer α-Partikel auf die Elektronen eines Atoms könnte wegen der relativ großen Energie der α-Partikel als „äußere Kraft", wie in der klassischen Theorie aufgefaßt werden und auch die Fourierentwicklung der dabei auf die Elektronen wirkenden Kraft nach der Zeit wäre in dieser Näherung die klassische. Aber die Wirkung der Kräfte eines einzelnen Atoms auf ein anderes kann niemals als Wirkung äußerer Kräfte gedeutet werden — d. h. nur in den Gliedern erster Ordnung, in denen eine solche Deutung stets möglich ist —, da für die Glieder höherer Ordnung die Vernachlässigung der Rückwirkung zu falschen Resultaten führen würde.

Das Ergebnis unserer Überlegungen fassen wir dahin zusammen: Unter gewissen Voraussetzungen hat es, wie in der klassischen Theorie,

einen Sinn, von der Wirkung bestimmter zeitlich veränderlicher Kräfte auf das Atom zu sprechen. In diesem Falle gelten für das Rechnen mit der explizite auftretenden Zeit die Rechenregeln der klassischen Theorie: Sei z. B. das äußere Kraftfeld periodisch mit der Periode ν_0, so lautet das allgemeine Glied einer Koordinate q:

$$q(mn, \tau) \cdot e^{2\pi i[\nu(mn)+\tau\nu_0]t}, \tag{33}$$

das allgemeine Glied von q^2:

$$\sum_{k,\tau'} q(mk, \tau-\tau')\, q(kn, \tau')\, e^{2\pi i[\nu(mn)+\tau\nu_0]t}. \tag{34}$$

Der Fall der zeitlich veränderlichen äußeren Kräfte scheint uns deshalb ein bemerkenswertes Beispiel für den korrespondenzmäßigen Übergang der quantentheoretischen Kinematik in die klassische.

Wenn es sich nur um die Berechnung der Wirkungen erster Ordnung der äußeren Kräfte handelt, so bleiben die durch die folgenden Rechnungen zu gewinnenden Resultate auch richtig, wenn die am Anfang genannten Voraussetzungen nicht erfüllt sind — in genauer Analogie zur klassischen Theorie.

Nach den vorausgehenden Überlegungen läßt sich die mathematische Behandlung der Systeme, in denen (bei Gültigkeit der erwähnten Voraussetzungen) die Zeit explizite auftritt, einfach in Analogie zu den entsprechenden klassischen Methoden durchführen. Nehmen wir wieder an, die äußere Kraft sei periodisch in der Zeit mit der Periode ν_0, die Hamiltonsche Funktion sei[1])

$$H = H(p_k q_k, \cos 2\pi\nu_0 t). \tag{35}$$

Dann führen wir einen neuen Freiheitsgrad mit den Variabeln q', p' ein und nehmen als Hamiltonsche Funktion des neuen Problems, in dem die Zeit nicht mehr explizite vorkommt:

$$H' = H(p_k, q_k; q') + 2\pi\nu_0\sqrt{1-q'^2}\,p'. \tag{36}$$

Die kanonischen Gleichungen für p_k, q_k bleiben dabei die bisherigen, nur steht für $\cos 2\pi\nu_0 t$ stets q'. Die neu dazu kommenden Gleichungen heißen:

$$\left.\begin{aligned} \dot{q}' &= \frac{\partial H'}{\partial p'} = 2\pi\nu_0\sqrt{1-q'^2}, \\ \dot{p}' &= -\frac{\partial H'}{\partial q'} = -\frac{\partial H}{\partial q'} + 2\pi\nu_0\frac{q'}{\sqrt{1-q'^2}}\cdot p'. \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

[1]) Wir nehmen hier einen Augenblick die Ergebnisse des nächsten Kapitels über Systeme mit mehreren Freiheitsgraden vorweg.

Die erste Gleichung sagt aus, daß q' wirklich (bis auf willkürliche Wahl des Anfangspunktes der Zeit) gleich $\cos 2\pi\nu_0 t$ wird, so daß die kanonischen Gleichungen für p_k, q_k dieselbe Form haben, wie beim früheren Problem; die zweite Gleichung (37), Kap. 1, gibt eine Bestimmung von p'. Durch (36), Kap. 1, ist also das Problem (35), Kap. 1, wirklich auf die sonst behandelten Fälle zurückgeführt.

Uns interessiert vor allem die Frage, welche Veränderungen wir an den Störungsformeln (25), Kap. 1, vorzunehmen haben, wenn die Zeit explizite in $H_1, H_2, \ldots$, nicht aber in H_0 auftritt. Eine einfache Überlegung zeigt, daß die Störungsformeln für unseren Fall aus den früheren dadurch hervorgehen, daß überall, wo früher ein Glied der Form $H_0 S_r - S_r H_0$ auftrat, jetzt $H_0 S_r - S_r H_0 + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial S_r}{\partial t}$ gesetzt wird. (H_0 kommt nur in solchen Verbindungen vor). Also heißen die niedrigsten Ordnungen der neuen Störungsformeln:

$$\left.\begin{aligned} H_0(p_0 q_0) &= W_0, \\ S_1 H_0 - H_0 S_1 - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial S_1}{\partial t} + H_1 &= W_1, \\ S_2 H_0 - H_0 S_2 - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial S_2}{\partial t} + \left(H_0 S_1 - S_1 H_0 + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial S_1}{\partial t}\right) S_1 & \\ + S_1 H_1 - H_1 S_1 + H_2 &= W_2, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

Wir möchten vermuten, daß diese Formeln (38), Kap. 1, auch dann gelten, wenn die Annahme, daß die äußeren Kräfte periodisch in der Zeit seien, nicht zutrifft — obwohl wir diese Annahme bei der Ableitung der Formeln benutzt haben.

Die Gleichungen erster Ordnung der Formeln (38), Kap. 1, die ja auch noch richtig bleiben, wenn die Voraussetzungen der „äußeren Kräfte" nicht mehr erfüllt sind, beantworten zusammen mit (22), Kap. 1:

$$\begin{aligned} q &= q_0 + \lambda(S_1 q_0 - q_0 S_1), \\ p &= p_0 + \lambda(S_1 p_0 - p_0 S_1), \end{aligned}$$

die Fragen der Dispersionstheorie in einem allgemeinen Sinne. In der Tat, setzen wir:

$$H_1 = E.e q_0 \cos 2\pi\nu_0 t,$$

so folgt

$$\left.\begin{aligned} H_1(mn, 1) &= \frac{Ee}{2} q_0(mn), \qquad H_1(mn, -1) = \frac{Ee}{2} q_0(mn), \\ S_1(mn, 1) &= \frac{Ee}{2h}\frac{q_0(mn)}{\nu_0(mn) + \nu_0}, \quad S_1(mn, -1) = \frac{Ee}{2h}\frac{q_0(mn)}{\nu_0(mn) - \nu_0}. \end{aligned}\right\} \quad (39)$$

Daraus folgt [vgl. (22), Kap. 1]

$$q_1(m\,n,\,+1) = \frac{Ee}{2h}\sum_k \left(\frac{q_0(m\,k)\,q_0(k\,n)}{\nu_0(m\,k)+\nu_0} - \frac{q_0(m\,k)\,q_0(k\,n)}{\nu_0(k\,n)+\nu_0}\right). \quad (40)$$

Wenn wir noch annehmen, daß wir kartesische Koordinaten, d. h. $p = m\dot{q}$ haben:

$$q_1(m\,n,\,1) = \frac{Ee}{2h\,.\,2\pi i m}\sum_k \frac{q_0(m\,k)\,p_0(k\,n) - p_0(m\,k)\,q_0(k\,n)}{(\nu_0(m\,k)+\nu_0)(\nu_0(k\,n)+\nu_0)}; \quad (41)$$

ebenso

$$q_1(m\,n,\,-1) = \frac{Ee}{2h\,.\,2\pi i m}\sum_k \frac{q_0(m\,k)\,p_0(k\,n) - p_0(m\,k)\,q_0(k\,n)}{(\nu_0(m\,k)-\nu_0)(\nu_0(k\,n)-\nu_0)}. \quad (42)$$

Die Gleichungen (40), (41), (42), Kap. 1, stimmen überein mit den Formeln der Kramersschen Dispersionstheorie [1]). Besonders interessant scheint noch der Fall sehr hoher Frequenz des einfallenden Lichtes $|\nu_0| \gg |\nu_0(m\,k)|$ bzw. $|\nu_0(k\,n)|$. Dann erhält man in erster Näherung:

$$\mathfrak{q}_1 = -\frac{Ee}{h\,2\pi i \nu_0^2 m}(\mathfrak{p}_0\mathfrak{q}_0 - \mathfrak{q}_0\mathfrak{p}_0)\cos 2\pi\nu_0 t$$

oder wegen (5), Kap. 1:

$$\mathfrak{q}_1 = +\frac{Ee}{4\pi^2 m\nu_0^2}\cos 2\pi\nu_0 t. \quad (43)$$

Dieses Ergebnis bedeutet, daß eben die quantenmechanische Vertauschungsrelation (5), Kap. 1, schließlich verursacht, daß für hinreichend hohe Frequenzen das Elektron sich bei der Streuung wie ein freies Elektron verhält. Das Streulicht der Frequenzen $\nu_0(m\,n) + \nu_0 (m \neq n)$ verschwindet, das Streulicht der Frequenz ν_0 hat die bei Streuung durch ein freies Elektron zu erwartende Intensität [2]).

Kapitel 2. Grundlagen der Theorie der Systeme von beliebig vielen Freiheitsgraden.

§ 1. Die kanonischen Bewegungsgleichungen; Störungstheorie bei nichtentarteten Systemen. Bei $f > 1$ Freiheitsgraden liegt es nahe, statt einer Darstellung der quantentheoretischen Größen durch zweidimensionale Matrizen eine solche durch $2f$-dimensionale Matrizen zu wählen, entsprechend der $2f$-dimensionalen Mannigfaltigkeit der stationären Zustände im klassischen J-Raum:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{q}_k &= (q_k(n_1 \ldots n_f,\, m_1 \ldots m_f)),\\ \mathfrak{p}_k &= (p_k(n_1 \ldots n_f,\, m_1 \ldots m_f)).\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

[1]) Vgl. die Diskussion der für $\nu_0 = 0$ gewonnenen Resultate auf S. 567.

[2]) Vgl. die Arbeiten von W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925; W. Thomas, Naturwiss. **13**, 627, 1925; F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925.

Doch ist diese Darstellung, wenngleich unter Umständen sehr bequem und übersichtlich, durchaus nicht notwendig. Auch bei mehreren Freiheitsgraden werden die dynamischen Grundgleichungen die Form von Matrizengleichungen haben; aber die Matrizen können auch zweidimensional geschrieben werden, wie bisher. Denn schon bei einem Freiheitsgrad zeigte sich, daß die in der Zeilenanordnung der Matrizen zum Ausdruck kommende Reihenfolge der stationären Zustände (im Gegensatz zur bisherigen Theorie) ganz beliebig und durch keine innere Eigenschaft des Systems bestimmt ist. Diese Bemerkung kann nun ohne weiteres auf die mehrdimensionalen Matrizen übertragen werden; man kann beliebige Umordnungen vornehmen, speziell auch die $2f$-dimensionalen Matrizen in zweidimensionale verwandeln. Denn die grundlegenden Definitionen der Addition und Multiplikation sowie der zeitlichen Differentiation sind offenbar ganz unabhängig von irgendwelchen Ordnungsbeziehungen zwischen den Zeigersystemen $n_1, n_2, \ldots, n_f$, welche einzeln genommen die Zustände, paarweise die Übergänge bezeichnen.

Es ist danach auch klar, daß die allgemeinen Regeln der Matrizenanalysis, wie sie in I., Kap. I, und in Kap. 1 dieser Arbeit dargelegt wurden, ohne weiteres auch in der Theorie der Systeme von mehreren Freiheitsgraden anzuwenden sind. Ebenso überträgt sich unmittelbar die Ableitung der Bewegungsgleichungen aus dem Variationsprinzip von I., Kap. II, so daß wir sogleich anschreiben können:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}; \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \tag{2}$$

Als wesentlich neue, über die Theorie der Systeme mit einem Freiheitsgrad hinausgehende Annahme kommen bei mehreren Freiheitsgraden die allgemeinen Vertauschungsrelationen der p_k und q_k hinzu. Ebenso wie bei einem Freiheitsgrad würde ja das Rechnen mit den quantentheoretischen Größen in gewisser Weise unbestimmt, wenn nicht die „Vertauschungsrelationen“ angegeben würden.

Als naheliegende Verallgemeinerung von (5), Kap. 1, bieten sich folgende Gleichungen dar:

$$\left.\begin{aligned} p_k q_l - q_l p_k &= \frac{h}{2\pi i}\delta_{kl} \\ p_k p_l - p_l p_k &= 0, \\ q_k q_l - q_l q_k &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Wenn H die (symmetrisierte) Energiefunktion bedeutet, kann auf Grund dieser Beziehungen (2), Kap. 2, ersetzt werden durch

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \tag{2'}$$

Ferner folgt aus diesen Relationen[1]), wie oben in Kap. 1 dieser Arbeit:

$$\left.\begin{aligned} p_k f(q_1 \dots q_f, p_1 \dots p_f) - f p_k &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial f}{\partial q_k}, \\ f q_k - q_k f &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial f}{\partial p_k}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Der Beweis von Energiesatz und Frequenzbedingung wird dann aus (2') und (4), Kap. 2, wie in Kap. 1 geführt. Ebenso läßt sich auf Grund von (3) und (4) zeigen, daß immer dann, wenn für ein System P_k, Q_k die Relationen (3), Kap. 2, erfüllt sind und die Energiefunktion als analytische Funktion der P_k und Q_k gegeben ist, die kanonischen Bewegungsgleichungen (2'), Kap. 2, gelten.

Man wird also eine Transformation der Variablen p_k, q_k in neue Variablen P_k, Q_k dann als „kanonisch" bezeichnen, wenn sie die Relation (3), Kap. 2, ungeändert läßt.

Eine sehr allgemeine Klasse solcher Transformationen ist wieder durch die Formeln

$$\left.\begin{aligned} P_k &= S p_k S^{-1}, \\ Q_k &= S q_k S^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

gegeben. Diese Transformation hat auch wieder die Eigenschaft, jede Funktion $f(PQ)$ überzuführen in

$$f(P_1, \dots, P_f, Q_1, \dots, Q_f) = S f(p_1, \dots, p_f, q_1, \dots, q_f) S^{-1}. \tag{6}$$

Wenn ein System $p_1^0, \dots, p_f^0, q_1^0, \dots, q_f^0$ bekannt ist, das den Gleichungen (3), Kap. 2, genügt, so reduziert sich das Problem der Integration der Gleichungen (2), Kap. 2, wieder auf das andere Problem: Es ist eine Funktion S zu suchen, die den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} p_k &= S p_k^0 S^{-1}, \\ q_k &= S q_k^0 S^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

genügt, und die

$$H(pq) = S H(p^0 q^0) S^{-1} = W \tag{7}$$

in eine Diagonalmatrix überführt.

Gleichung (7) stellt wieder das Analogon zur Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung dar.

---

[1]) Die physikalische Bedeutung dieser Relationen bei der Dispersionstheorie wird diskutiert von H. A. Kramers, Physika, Dez. 1925.

Die Gleichungen (3), Kap. 2, zusammen mit (2), Kap. 2, würden offenbar viel zu viel Forderungen an die p_k, q_k stellen, wenn alle diese Gleichungen voneinander unabhängig wären. Es muß als eine interessante mathematische Aufgabe angesehen werden, die Gleichungen (3) aus einem Minimum unabhängiger und widerspruchsfreier Voraussetzungen abzuleiten; doch soll auf diese Frage hier nicht eingegangen werden. Wir begnügen uns mit der Bemerkung, daß

$$\frac{d}{dt}\sum_k (p_k q_k - q_k p_k) = 0$$

aus den Bewegungsgleichungen (1), Kap. 2, allgemein zu folgern ist. Dagegen soll allgemein gezeigt werden, daß die Gleichungen (3), Kap. 2, zusammen mit den Bewegungsgleichungen (2), Kap. 2, bzw. der gleichwertigen Forderung (7), Kap. 2, erfüllbar sind (natürlich von singulären Ausnahmefällen abgesehen).

Dieser Beweis ist zu liefern im Zusammenhang mit der Verallgemeinerung der Störungstheorie von Kap. 1, § 4, für beliebig viele Freiheitsgrade. Wir denken uns die Energiefunktion $H(p\,q)$ derart als

$$H = H_0(p\,q) + \lambda H_1(p\,q) + \lambda^2 H_2(p\,q) + \cdots \tag{8}$$

geschrieben, daß

$$H_0(p\,q) = \sum_{k=1}^{f} H^{(k)}(p_k q_k)$$

wird. Für $\lambda = 0$ haben wir also f ungekoppelte Systeme von je einem Freiheitsgrad; die f Probleme

$$H = H^{(k)}(p_k q_k)$$

seien gelöst durch

$$q_k = q_k^0, \quad p_k = p_k^0$$

mit q_k^0, p_k^0 als zweidimensionalen Matrizen

$$q_k^0 : \left(q_k^0(n\,m)\right); \quad p_k^0 : \left(p_k^0(n\,m)\right). \tag{10}$$

Wenn wir diese f ungekoppelten Systeme formal als ein einziges System von f Freiheitsgraden betrachten, so sind die q_k^0 p_k^0 als 2 f-dimensionale Matrizen

$$\left.\begin{aligned} q_k^0 &= \left(q_k^0(n_1 \ldots n_f;\quad m_1 \ldots m_f)\right), \\ p_k^0 &= \left(p_k^0(n_1 \ldots n_f;\quad m_1 \ldots m_f)\right) \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

darzustellen, für welche gilt:

$$\begin{aligned} q_k^0(n_1 \ldots n_f;\quad m_1 \ldots m_f) &= \delta_k\, q_k^0(n_k\, m_k), \\ p_k^0(n_1 \ldots n_f;\quad m_1 \ldots m_f) &= \delta_k\, p_k^0(n_k\, m_k), \end{aligned}$$

wobei $\delta_k = 1$, wenn $n_j = m_j$ für alle j außer $j = k$, $\delta_k = 0$, wenn für irgend ein j ($\neq k$) nicht $n_j = m_j$ ist. Daraus aber erkennt man: Erstlich bleiben die Gleichungen

$$p_k^0 q_k^0 - q_k^0 p_k^0 = \frac{h}{2\pi i} 1, \tag{12}$$

ursprünglich für die zweidimensionalen Matrizen (10), Kap. 2, geltend, auch für die $2f$-dimensionalen Matrizen (11), Kap. 2, in Kraft. Zweitens ergeben sich die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} p_k^0 q_l^0 - q_l^0 p_k^0 &= 0 \text{ für } l \neq k, \\ p_k^0 p_l^0 - p_l^0 p_k^0 &= q_k^0 q_l^0 - q_l^0 q_k^0 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Für $\lambda = 0$ gelten daher wirklich alle Gleichungen (13), Kap. 2. Es soll gezeigt werden, daß p, q derart bestimmt werden können, daß (3), Kap. 2, auch für die höheren Näherungen gleichzeitig mit $H = W$ erfüllt wird. Vorauszusetzen ist dabei wiederum, daß das System H_0 als nichtentartet gewählt wurde, d. h. daß unter den Diagonalgliedern von H_0 bei Einsetzen von $q = q^0$, $p = p^0$ keine zwei gleich sind. In diesem Falle haben wir nur wieder den Ansatz (5a), Kap. 2,

$$q_k = S q_k^0 S^{-1}; \quad p_k = S p_k^0 S^{-1} \tag{14}$$

zu machen und

$$S = 1 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots$$

derart zu bestimmen, daß die Gleichung $H = W$ erfüllt wird. Die Gleichungen (3), Kap. 2, sind dann sämtlich auch befriedigt, da sie durch (14) in (12), (13) übergehen. Also ist der verlangte Beweis geführt.

Die Gleichungen (3) sind invariant gegenüber einer linearen orthogonalen Transformation der q_k und p_k. Denn setzt man

$$\left.\begin{aligned} q_k' &= \sum_l a_{kl} q_l \\ p_k' &= \sum_l a_{kl} p_l \end{aligned}\right\} \qquad \sum_l a_{kl} a_{jl} = \delta_{kj},$$

so wird

$$p_k' q_l' - q_l' p_k' = \sum_{hj} a_{kh} a_{lj} (p_h q_j - q_j p_h) = \delta_{kl} \frac{h}{2\pi i}$$

und entsprechend für die anderen Relationen. Fordern wir daher die Bedingungen (3), Kap. 2, für ein kartesisches Koordinatensystem, so gelten sie auch in jedem andern kartesischen Koordinatensystem.

Anhangsweise sei hier noch darauf hingewiesen, daß ein wohlbekannter Satz der klassischen Mechanik sich auf Grund der Festsetzungen (3), Kap. 2, ohne weiteres in die neue Theorie überträgt. Es sei

$$H = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \tfrac{1}{2} \sum_k \frac{p_k^2}{m_k} + E_{\text{pot}}, \tag{15}$$

und E_{pot} eine homogene Funktion der Koordinaten vom Grade n. Es wird dann nach (3), Kap. 2:

$$E_{pot} = \frac{1}{n} \sum_k \frac{\partial E_{pot}}{\partial q_k} q_k \tag{16}$$

und

$$\frac{d}{dt} \sum_k p_k q_k = \sum_k (\dot{p}_k q_k + p_k \dot{q}_k) = 2 E_{kin} - n E_{pot},$$

also für die Mittelwerte

$$\bar{E}_{kin} = \frac{n}{2} \bar{E}_{pot}. \tag{17}$$

Z. B. wird für $n = 2$ (harmonische Schwingungen) $\bar{E}_{kin} = \bar{E}_{pot}$ und für $n = -1$ (Coulombsche Kräfte) $\bar{E}_{kin} = -\frac{1}{2} \bar{E}_{pot}$.

§ 2. Entartete Systeme. Wir wollen nun die entarteten Systeme ins Auge fassen. Wird das Verschwinden einiger der Frequenzen $\nu(n\,m)$ zugelassen (der Einfachheit halber denken wir uns die Matrizen zweidimensional dargestellt), so kann die Energiekonstanz $\dot{H} = 0$ noch immer durch die in I und hier ausgeführten Überlegungen aus den Bewegungsgleichungen und den Vertauschungsregeln (3), Kap. 2, abgeleitet werden. Aber $\dot{H} = 0$ hat nicht mehr notwendig die Folge, daß H eine Diagonalmatrix ist, und der Beweis des Frequenzsatzes wird damit undurchführbar. Es sind also bei entarteten Systemen die Bewegungsgleichungen zusammen mit (3), Kap. 2, allein nicht ausreichend zur eindeutigen Festlegung der Eigenschaften des Systems, und es ist eine Verschärfung dieser Grundgleichungen nötig. Es liegt nahe anzunehmen, daß diese Verschärfung so zu fassen ist: Als Grundgleichungen sollen allgemein gewählt werden können die Vertauschungsrelationen und

$$H = W = \text{Diagonalmatrix}. \tag{18}$$

Durch diese Forderung ist offenbar die Gültigkeit der Frequenzbedingung auch für die entarteten Systeme gesichert. Sehr wahrscheinlich wird dabei auch (von singulären Fällen abgesehen) die Energie W stets eindeutig bestimmt sein. Dagegen werden die Koordinaten q_k nicht eindeutig festgelegt. Man kann sich, wenn man eine Lösung p_k, q_k von $H(p\,q) = W$ besitzt, neue Lösungen verschaffen durch den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} p' &= S p S^{-1}, \\ q' &= S q S^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Damit wird

$$H(p'q') = W' = S W S^{-1},$$

und die Forderung $W' = W$ ergibt $WS - SW = \dot{S}\frac{h}{2\pi i} = 0$, also

$$S = \text{const.} \tag{20}$$

Betrachten wir zunächst dieses Ergebnis in seiner Bedeutung für die nichtentarteten Systeme. Hier muß nach (20), Kap. 2, die Matrix S eine Diagonalmatrix werden, und die Gleichungen (19), Kap. 2, bedeuten

$$\left.\begin{aligned} p'(n\,m) &= p(n\,m)\, S_n S_m^{-1}, \\ q'(n\,m) &= q(n\,m)\, S_n S_m^{-1}, \end{aligned}\right\} \tag{19'}$$

wenn wir kurz S_n für $S(n\,n)$ schreiben.

Die Unbestimmtheit der Lösung, die hierdurch angezeigt ist, wird wesentlich herabgemindert durch die Forderung, daß auch die neue Lösung p' q' eine „reelle", durch Hermitesche Matrizen dargestellte Bewegung werden soll; denn das ergibt

$$|S_n S_m^{-1}| = |S_m S_m^{-1}|,$$

oder

$$|S_n| = |S_m|. \tag{21}$$

Die hier zutage tretende Unbestimmtheit bedeutet also eine Willkür der Phasenkonstanten; und zwar erhalten wir hier einen allgemeinen Beweis der schon in I aufgestellten Vermutung, daß in jedem Problem für jeden Zustand n je eine Phase φ_n unbestimmt bleibt. Man übersieht auch an Hand von (19'), in welcher Weise diese Phasen in die Elemente der Matrizen p, q eingehen. In Teil I wurde weiter vermutet, daß außer dieser beschriebenen Phasenwillkür bei nichtentarteten Systemen keine Nichteindeutigkeit mehr zu erwarten sei. Nun könnten wir offenbar bei der Störungsrechnung von Kap. 1, § 4, zu jeder der „periodischen" Matrizen S_n noch eine konstante Matrix hinzu addieren. Doch bedeutet das natürlich nicht, daß in jeder Näherung neue unbestimmt bleibende Phasen hinzukommen. Man übersieht leicht, daß durch Ausnutzung dieser Möglichkeit keine allgemeinere Lösung p, q gefunden werden könnte, sofern p^0, q^0 von vornherein mit unbestimmten Phasen angenommen war.

Gehen wir nun zu entarteten Systemen über, so können wir aus (20) nicht mehr folgern, daß S eine Diagonalmatrix sei, und es ergibt sich durch (19) wirklich die Möglichkeit, von p, q wesentlich verschiedene Lösungen p', q' abzuleiten. Es scheint, daß diese Nichteindeutigkeit in der Natur der Sache liegt. Die entarteten Systeme besitzen offenbar eine Labilität, dank deren durch beliebig kleine Störungen endliche Änderungen der Koordinaten herbeigeführt werden können, und die darin ihren mathematischen Ausdruck findet, daß bei völliger Abwesenheit von Störungen die Lösung der dynamischen

Gleichungen teilweise unbestimmt bleibt. Natürlich werden bei jedem einzelnen wirklichen Atom die für die physikalischen Eigenschaften des Systems, insbesondere die Übergangswahrscheinlichkeiten maßgebenden Koordinaten stets durch äußere Störungen oder durch die Vorgeschichte des Systems eindeutig festgelegt sein.

Wir wollen nun den Einfluß beliebiger Störungen auf das entartete System untersuchen. Sei also

$$H(p\,q) = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \cdots, \tag{22}$$

und sei p^0, q^0 eine beliebige, aber fest gewählte Lösung des ungestörten Problems:

$$H_0(p_0 q_0) = W_0. \tag{23}$$

Der Ansatz

$$p = S\,p^0\,S^{-1},$$
$$q = S\,q^0\,S^{-1},$$

mit

$$S = S_0(1 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots), \tag{24}$$
$$S^{-1} = (1 - \lambda(S_1 + \lambda S_2 \ldots) + \lambda^2 \ldots) S_0^{-1}, \tag{25}$$

ergibt dann, wenn wir in H_0, $H_1 \ldots$ die Argumente p^0, q^0 auslassen:

$$S_0 H_0 S_0^{-1} = W_0, \tag{26}$$
$$S_0 S_1 H_0 S_0^{-1} - S_0 H_0 S_1 S_0^{-1} + S_0 H_1 S_0^{-1} = W_1, \tag{27}$$
$$S_0 S_2 H_0 S_0^{-1} - S_0 H_0 S_2 S_0^{-1} + S_0 F_2(H_0 H_1 H_2; S_1) S_0^{-1} = W_2, \tag{28}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$S_0 S_r H_0 S_0^{-1} - S_0 H_0 S_r S_0^{-1} + S_0 F_r(H_0 H_1 \cdots H_r, S_1 \cdots S_{r-1}) S_0^{-1} = W_r \tag{29}$$

Das sind fast wieder die Gleichungen (26), Kap. 1, nur mit dem Unterschied, daß auf der linken Seite überall vorn mit S_0 und hinten mit S_0^{-1} multipliziert ist.

Die Gleichung (26), Kap. 2, ist bereits oben erörtert worden; es wird $S_0(n\,m)$ gleich Null außer für verschwindendes $\nu_0(n\,m)$. Die noch verbleibende Willkür in S_0 muß nun nach Möglichkeit ausgenutzt werden, um die nächste Gleichung lösbar zu machen. Es kann natürlich nicht von jeder Lösung von $H = H_0$, also insbesondere auch nicht von der ausgewählten p^0, q^0 erwartet werden, daß sie den Grenzfall $\lambda = 0$ der Lösung p, q des Problems (22), Kap. 2, liefert. Die Funktion S_0 soll dazu dienen, aus p^0, q^0 diejenige Lösung des entarteten Problems herzustellen, welche diese verlangte Eigenschaft besitzt.

Die Gleichung (27) kann umgeschrieben werden in

$$S_1 H_0 - H_0 S_1 + H_1 = S_0^{-1} W_1 S_0. \tag{30}$$

Um sie lösbar zu machen, muß S_0 so bestimmt werden, daß

$$\overline{H_1} = S_0^{-1} W_1 S_0 \tag{31}$$

mit einer Diagonalmatrix W_1 wird. Für die gleichzeitige Befriedigung dieser Gleichung und der durch (26), Kap. 2, gestellten Forderungen kann hier natürlich ebensowenig eine allgemeine Anweisung gegeben werden, wie für die Bestimmung der säkulären Störungen in der klassischen Theorie. Später werden wir aber mit einer neuen, algebraischen Methode zu einer einfachen Behandlung einer großen Klasse von Entartungen gelangen (Kap. 3).

Ist (31), Kap. 2, erfüllt, so kann (30), Kap. 2, wie in Kap. 1 gelöst werden. Willkürlich bleiben dabei diejenigen Glieder $S_1(n\,m)$ von S_1, für die $\nu_0(n\,m)$ verschwindet, und diese Unbestimmtheit muß benutzt werden, um in der nächsten Näherungsgleichung, die zu

$$S_2 H_0 - H_0 S_2 + F_2 = S_0^{-1} W_2 S_0 \tag{32}$$

umgeschrieben werden kann, die zur Lösbarkeit notwendige Beziehung

$$\overline{F_2(H_0, H_1, H_2; S_1)} = S_0^{-1} W_2 S_0 \tag{31'}$$

mit einer Diagonalmatrix W_2 zu erfüllen. Die Fortsetzung des Verfahrens ist klar.

Die Schwierigkeit liegt darin, daß man in jeder Näherung Gleichungen zu befriedigen hat durch Matrizen, die schon größtenteils festgelegt sind, so daß nicht zu übersehen ist, ob diese Gleichungen wirklich lösbar sein werden. Es besteht jedoch bekanntlich eine ganz entsprechende Schwierigkeit in der klassischen Theorie. Beseitigt werden diese Schwierigkeiten wenigstens für die höheren Näherungen, wenn in irgend einer Näherung das System nichtentartet wird.

Seien z. B. in

$$q = q^0 + \lambda q^{(1)} + \cdots,$$
$$p = p^0 + \lambda p^{(1)} + \cdots$$

$p^{(1)}$, $q^{(1)}$ wirklich bestimmt worden, so daß also mit

$$Q = q_0 + \lambda q^{(1)}$$
$$P = p^0 + \lambda p^{(1)}$$

gilt:

$$H(PQ) = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 H_2' + \lambda^3 H_3' + \cdots,$$

und sei

$$\nu_0(n\,m) + \lambda \nu_1(n\,m) \neq 0 \text{ für } n \neq m.$$

Wenn wir $W_0 + \lambda W_1$ kurz mit H_0' bezeichnen und den Ansatz

$$p = S P S^{-1}$$
$$q = S Q S^{-1}$$

machen, so ist

$$S (H_0' + \lambda^2 H_2' + \lambda^3 H_3' + \cdots) S^{-1} = W$$

zu machen, was nach dem Verfahren von Kap. 1 durch

$$S = 1 + \lambda^2 S_2 + \lambda^3 S_3 + \cdots$$

erzielt werden kann. Die Verallgemeinerung dieser Betrachtungen für den Fall, daß erst mit der r-ten Näherung ein nicht entartetes System $W = W_0 + \lambda W_1 + \cdots + \lambda^r W_r$ erreicht wird, ergibt sich von selbst [1]).

Am Schluß scheint es uns noch wichtig, darauf hinzuweisen, daß die bekannten Konvergenzschwierigkeiten bei den Reihen der klassischen Störungstheorie, die in der Diskussion des Dreikörperproblems eine so große Rolle spielen, hier in der quantenmechanischen Störungstheorie nicht auftreten; vielmehr dürften hier die im Endlichen verlaufenden Bahnen im allgemeinen auch periodisch sein.

Kapitel 3. Zusammenhang mit der Theorie der Eigenwerte Hermitescher Formen.

§ 1. Allgemeine Methode. Im voranstehenden ist die Lösung der quantentheoretischen Grundgleichungen in möglichst engem Anschluß an die klassische Theorie entwickelt worden. Hinter diesem Formalismus der Störungstheorie verbirgt sich aber ein sehr einfacher, rein algebraischer Zusammenhang, und es lohnt sich wohl, diesen ans Licht zu ziehen. Denn abgesehen von der tieferen Einsicht in die mathematische Struktur der Theorie gewinnt man dabei auch den Vorteil, die von der Mathematik vorbereiteten Methoden und Ergebnisse verwerten zu können. So werden wir zu einer neuen Definition der Energiekonstanten („Terme") gelangen, die auch im Falle aperiodischer Bewegungen, also kontinuierlich veränderlicher Indizes gültig bleibt. Hierdurch gewinnt man die Aussicht, Methoden zur direkten Energieberechnung ohne explizite Lösung des Bewegungsproblems zu finden, die der Sommerfeldschen Methode der komplexen Integration in der bisherigen Theorie entsprechen. Sodann werden wir die Störungen einer großen Klasse entarteter Systeme vollständig behandeln können, was mit den vorher erörterten Störungsmethoden noch nicht möglich war.

---

[1]) Die analogen Fälle der klassischen Mechanik sind von M. Born und W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **74**, 1, 1924, diskutiert worden.

Ist ein Problem von f Freiheitsgraden durch die Energiefunktion $H(p, q)$ vorgelegt, so können wir zunächst irgend ein System von Matrizen $p_k^0 q_k^0$ derart wählen, daß jedenfalls die Vertauschungsregeln (3), Kap. 2, erfüllt sind; z. B. können die p_k, q_k eines Systems ungekoppelter harmonischer Oszillatoren genommen werden.

Dann kann man, wie oben Kap. 2, § 1, erwähnt, die dynamische Aufgabe, d. h. die Bestimmung der p_k, q_k, auch so formulieren:

Es soll eine Transformation $(p_k^0 q_k^0) \rightarrow (p_k q_k)$ gefunden werden, welche die Gleichungen (3), Kap. 2, invariant läßt und zugleich die Energie in eine Diagonalmatrix verwandelt.

Man übersieht die Transformation von Matrizen am besten, wenn man sie als Koeffizientensysteme von linearen Transformationen bzw. bilinearen Formen auffaßt. Wir schicken daher einige bekannte Sätze der Algebra solcher Formen voraus.

Zu jeder Matrix $\mathfrak{a} = (a(nm))$ gehört eine bilineare Form

$$A(xy) = \sum_{nm} a(nm) x_n y_m \tag{1}$$

zweier Reihen von Variablen $x_1, x_2, \ldots$ und $y_1, y_2, \ldots$ Ist die Matrix vom Hermiteschen Typus, d. h. ist die transponierte Matrix $\tilde{\mathfrak{a}} = (a(mn))$ gleich der zur ursprünglichen konjugiert komplexen Matrix:

$$\tilde{\mathfrak{a}} = \mathfrak{a}^*, \quad a(mn) = a^*(nm), \tag{2}$$

so nimmt die Form A reelle Werte an, wenn man für die Variablen y_n die konjugiert komplexen Werte x_n setzt:

$$A(x x^*) = \sum_{nm} a(nm) x_n x_m^*. \tag{1a}$$

Es sei an die leicht zu beweisende Rechenregel erinnert:

$$\widetilde{(\mathfrak{a}\mathfrak{b})} = \tilde{\mathfrak{b}}\,\tilde{\mathfrak{a}}. \tag{3}$$

Wir unterwerfen nun die x_n einer linearen Transformation

$$x_n = \sum_l v(ln) y_l \tag{4}$$

mit der (komplexen) Matrix $\mathfrak{v} = (v(ln))$.

Dann geht die Form A über in:

$$A(x x^*) = B(y y^*) = \sum_{nm} b(nm) y_n y_m^* \tag{5}$$

mit

$$b(nm) = \sum_{kl} v(nk) a(kl) v^*(ml),$$

oder in Matrizenschreibweise:

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{v}\,\boldsymbol{a}\,\tilde{\boldsymbol{v}}^*. \tag{6}$$

Man sagt, die Matrix $\boldsymbol{b}$ gehe durch die Transformation v aus $\boldsymbol{a}$ hervor.

Die Matrix $\boldsymbol{b}$ ist wieder vom Hermiteschen Typus, denn es gilt nach (3), Kap. 3,

$$\tilde{\boldsymbol{b}} = \boldsymbol{v}^*\,\tilde{\boldsymbol{a}}\,\tilde{\boldsymbol{v}} = \boldsymbol{v}^*\,\boldsymbol{a}^*\,\tilde{\boldsymbol{v}} = \boldsymbol{b}^*. \tag{7}$$

Wir nennen die Matrix $\boldsymbol{v}$ orthogonal, wenn die zugehörige Transformation die Hermitesche Einheitsform

$$E(xx^*) = \sum_n x_n x_n^*$$

invariant läßt; nach dem soeben gewonnenen Resultat ist das dann und nur dann der Fall, wenn

$$\boldsymbol{v}\,\tilde{\boldsymbol{v}}^* = \boldsymbol{1}, \quad \text{oder} \quad \tilde{\boldsymbol{v}}^* = \boldsymbol{v}^{-1}. \tag{8}$$

So sind z. B. die in I, § 2, erwähnten Permutationsmatrizen reelle orthogonale Matrizen.

Bei endlicher Variablenzahl ist es bekanntlich immer möglich, eine Form orthogonal auf eine Summe von Quadraten zu transformieren [Hauptachsen-Transformation][1]:

$$A(xx^*) = \sum_n W_n y_n y_n^*. \tag{9}$$

Für die Matrizen bedeutet das: Es gibt eine Matrix, für die

$$\boldsymbol{v}\,\tilde{\boldsymbol{v}}^* = \boldsymbol{1} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{v}\,\boldsymbol{a}\,\tilde{\boldsymbol{v}}^* = \boldsymbol{v}\,\boldsymbol{a}\,\boldsymbol{v}^{-1} = \boldsymbol{W}, \tag{10}$$

wo $\boldsymbol{W} = (W_n \delta_{nm})$ eine Diagonalmatrix ist.

Bei unendlichen Matrizen gilt in allen bisher untersuchten Fällen ein analoger Satz; nur kann es vorkommen, daß rechter Hand der Index n außer einer Reihe diskreter Zahlen auch einen kontinuierlichen Wertebereich durchläuft, dem in (9) und in der Transformation (4) ein Integralbestandteil entspricht[2].

Die Größen W_n heißen „Eigenwerte", ihre Gesamtheit ist das „mathematische" Spektrum der Form, bestehend aus „Punkt"- und

---

[1]) Wir nennen die Koeffizienten der transformierten Form W_n, weil sie in der Quantendynamik die Bedeutung der „Energie" haben.

[2]) Die Theorie der quadratischen (bzw. Hermiteschen) Formen von unendlich vielen Variablen ist bisher hauptsächlich nur für eine besondere Klasse („beschränkte" Formen) durchgeführt worden (D. Hilbert, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen; E. Hellinger, Crelles Journ. **136**, 1, 1910). Hier handelt es sich aber gerade um nicht beschränkte Formen. Trotzdem dürfen wir wohl annehmen, daß die Sätze in der Hauptsache ebenso lauten.

„Strecken"-Spektrum. Dieses ist, wie wir sehen werden, mit dem „Termspektrum" der Physik identisch, während das „Frequenzspektrum" durch Differenzbildung daraus entsteht.

Diese Hauptachsen-Transformation liefert uns nun unmittelbar die Lösung unseres dynamischen Problems: es sollte eine solche Transformation $(p^0 q^0) \to (pq)$ gefunden werden, welche die Gleichungen (3), Kap. 2, invariant läßt und zugleich die Energie in eine Diagonalmatrix überführt.

Denn nach dem obigen Satze der Algebra gibt es eine orthogonale Matrix S, für die also

$$S\tilde{S}^* = 1, \quad \tilde{S}^* S = 1 \tag{11}$$

ist, von der Art, daß durch die Transformation

$$\left.\begin{aligned} p_k &= S p_k^0 \tilde{S}^* = S p_k^0 S^{-1}, \\ q_k &= S q_k^0 \tilde{S}^* = S q_k^0 S^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

1. der Hermitesche Charakter von p_k^0, q_k^0 auch für die p_k, q_k erhalten bleibt, 2. die Gleichungen (3), Kap. 2, invariant sind, 3. die Energie in eine Diagonalmatrix

$$H(pq) = SH(p^0 q^0) S^{-1} = W \tag{13}$$

übergeführt wird.

Wir wollen die Frage der Eindeutigkeit dieser Lösung diskutieren, vor allem, ob nicht durch eine andere orthogonale Transformation T andere Energiewerte erzeugt werden können. Angenommen, es wäre

$$TH(p^0 q^0) T^{-1} = W'$$

eine von W verschiedene Diagonalmatrix. Dann hätte man

$$TS^{-1} SHS^{-1} ST^{-1} = TS^{-1} W (TS^{-1})^{-1},$$

und unsere Frage bedeutet, ob es möglich ist, aus einer Diagonalmatrix W eine andere W' durch

$$W' = MWM^{-1}, \quad M\tilde{M}^* = 1 \tag{14}$$

zu bilden, derart, daß W' nicht durch Permutation der Diagonalglieder aus W zu erhalten ist.

Die Gleichung (14), Kap. 3, aber läßt sich schreiben

$$W'M - MW = 0,$$

und bedeutet daher

$$M(nm)(W'_n - W_m) = 0. \tag{14a}$$

Aus der Orthogonalität von M folgt für $m = n$ insbesondere

$$\sum_k |M(nk)|^2 = 1, \quad \sum_k |M(kn)|^2 = 1;$$

folglich können bei festem n weder alle $M(nk)$ noch alle $M(kn)$ verschwinden. Dann ergibt aber (14a), Kap. 3, daß es zu jedem n sicherlich ein m gibt, für das $W'_n = W_m$ ist, d. h. alle W'_n kommen unter den W_m vor. Und ebenso folgt auch das Umgekehrte.

Daher führen alle aus dem Ansatz (12), Kap. 3, (bei bestimmten p_k^0, q_k^0) ableitbaren Lösungen auf dieselben Werte für die Energien der stationären Zustände im Einklang mit der in Kap. 2 ausgesprochenen Vermutung, daß die vorkommenden Energien durch die dynamischen Grundgleichungen stets eindeutig bestimmt sind.

Entartete Systeme werden dadurch charakterisiert sein, daß mehrfache Eigenwerte vorkommen. Die Mehrfachheit des Eigenwertes W_n, d. h. die Anzahl der linear unabhängigen Lösungen $v(ln)$ der Gleichung (4), Kap. 3, wird das statistische Gewicht des betreffenden Zustandes angeben.

Die Wichtigkeit der Gleichung (9), Kap. 3, für unsere physikalische Theorie beruht darauf, daß es in der Algebra endlicher oder beschränkter unendlicher Formen verschiedene Methoden [1]) gibt, die Eigenwerte einer Form zu bestimmen, ohne die Transformation wirklich durchzuführen. Man kann hoffen, daß solche Methoden bei der späteren Behandlung bestimmter physikalischer Systeme gute Dienste leisten werden.

§ 2. Anwendung auf die Störungstheorie. Im folgenden wollen wir zeigen, daß die hier dargelegte algebraische Auffassung des dynamischen Problems nicht nur zu genau den Formeln führt, die früher Kap. 1, § 4, im Anschluß an die Störungstheorie der klassischen Mechanik abgeleitet worden sind, sondern daß sie bei der Behandlung entarteter Systeme der bisherigen Theorie noch erheblich überlegen ist.

Wir nehmen also wieder an, H habe die Form

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \cdots,$$

wo das durch H_0 bestimmte dynamische Problem die Lösung p_k^0, q_k^0 hat. Diese Größen nehmen wir als die Ausgangskoordinaten, aus denen durch eine orthogonale Transformation S die p_k, q_k zu finden sind. Die vorausgesetzte Form von H bedeutet natürlich grundsätzlich keine Beschränkung der Allgemeinheit, insofern man ja von H stets einen Anteil H_0 von beliebiger, gewünschter Form abtrennen kann; nur wird die

[1]) Bei endlichen Formen sind die Eigenwerte die Wurzeln einer algebraischen Gleichung. Hier und auch bei beschränkten unendlichen Matrizen kann man sie z. B. nach dem Verfahren von Graeffe und Bernoulli bestimmen; siehe etwa C. Courant und D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, § 3, S. 14, 15. Berlin, Springer, 1924.

Konvergenz der Potenzreihe nach λ wesentlich von der geschickten Wahl von H_0 abhängen.

Um die Hermitesche Form

$$\sum_{mn} H_{mn} x_m x_n^*$$

auf ihre Hauptachsen zu transformieren, kann man bekanntlich so verfahren:

Man suche die linearen Gleichungen

$$W x_k - \sum_l H(kl)\, x_l = 0 \tag{15}$$

zu lösen; das ist nur möglich für gewisse Werte des Parameters W, nämlich $W = W_n$, wo W_n wieder die Eigenwerte (Energiewerte) bedeuten. Wir nehmen zunächst an, daß keine Entartung vorliegt, also alle W_n verschieden sind. Dann gehört zu jedem W_n eine bis auf einen Faktor bestimmte Lösung $x_k = x_{kn}$; es gelten also die Identitäten

$$W_n x_{kn} - \sum_l H(kl)\, x_{ln} = 0,$$

$$W_m x_{km}^* - \sum_l H^*(kl)\, x_{lm}^* = 0.$$

Multipliziert man die erste mit x_{km}^*, die zweite mit x_{kn} und summiert über k, so folgt durch Subtraktion wegen des Hermiteschen Charakters von H:

$$(W_n - W_m) \sum_k x_{kn} x_{km}^* = 0.$$

Durch geeignete Wahl des Proportionalitätsfaktors kann man es ferner erreichen, daß

$$\sum_k x_{kn} x_{kn}^* = 1$$

ist. Folglich bilden die x_{kn} eine orthogonale Matrix

$$S = (x_{kn}).$$

Diese ist es gerade, welche die gegebene Form auf eine Quadratsumme transformiert; denn setzt man

$$x_k = \sum_n x_{kn} y_n$$

in die Form ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \sum_{kl} H(kl)\, x_k x_l^* &= \sum_{kl} \sum_{mn} H(kl)\, x_{km} x_{ln}^* y_m y_n^* \\ &= \sum_{mn} \sum_l W_m x_{lm} x_{ln}^* y_m y_n^* \\ &= \sum_m W_m y_m y_m^*. \end{aligned}$$

Nach unserer Voraussetzung haben nun die Koeffizienten der Gleichungen (15), Kap. 3, die Form:

$$H(kl) = \delta_{kl} W_l^0 + \lambda H_1(kl) + \lambda^2 H_2(kl) + \cdots$$

Daher suchen wir die Lösung von (15), Kap. 3, durch Entwicklungen der Form:

$$\left.\begin{aligned} W &= W^0 + \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)} + \cdots \\ x_k &= x_k^0 + \lambda x_k^{(1)} + \lambda^2 x_k^{(2)} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

zu gewinnen. Setzen wir das in (15), Kap. 3, ein, so bekommen wir die Näherungsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\quad x_k^0 (W^0 - W_k^0) = 0, \\ &\text{b)}\quad x_k^{(1)} (W^0 - W_k^0) = - x_k^0 W^{(1)} + \sum_l H^{(1)}(kl)\, x_l^0, \\ &\text{c)}\quad x_k^{(2)} (W^0 - W_k^0) = - (x_k^{(1)} W^{(1)} + x_k^{(0)} W^{(2)}) \\ &\qquad\qquad + \sum_l \left(H^{(1)}(kl)\, x_l^{(1)} + H^{(2)}(kl)\, x_l^0\right). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Aus (17a), Kap. 3, folgt, daß W gleich einem der W_k werden muß; denn sonst würden alle x_k^0 verschwinden, und dann würde man aus den folgenden Näherungsgleichungen auch das Verschwinden von $x_k^{(1)}, x_k^{(2)} \ldots$ der Reihe nach erschließen können.

Nehmen wir nun das Ausgangssystem als nicht entartet, also alle W_k^0 als verschieden an, so lautet die Lösung von (17a), Kap. 3:

$$W = W_n^0; \quad x_{nn}^0 = y_n^0; \quad x_{kn}^0 = 0 \text{ für } k \neq n. \tag{18}$$

Dabei ist y_n^0 eine beliebige Zahl.

Setzen wir das in (17b), Kap. 3, ein, so hat man, je nachdem $k = n$ oder $k \neq n$ ist:

$$\begin{aligned} 0 &= y_n^0 \left(- W^{(1)} + H^{(1)}(nn)\right), \\ x_k^{(1)} (W_n^0 - W_k^0) &= H^{(1)}(kn)\, y_n^0, \quad k \neq n. \end{aligned}$$

Die Lösung lautet also:

$$W^{(1)} = H^{(1)}(nn); \quad x_{nn}^{(1)} = y_n^{(1)}; \quad x_{kn}^{(1)} = - \frac{H^{(1)}(kn)}{h \nu_0(kn)} y_n^0 \text{ für } k \neq n, \tag{19}$$

wo $y_n^{(1)}$ wiederum eine beliebige Zahl ist.

Nunmehr folgt ebenso aus (17c), Kap. 3:

$$\left.\begin{aligned} W^{(2)} &= H^{(2)}(nn) - \frac{1}{h} {\sum_l}' \frac{H^{(1)}(nl)\, H^{(1)}(ln)}{\nu_0(ln)}, \\ x_{nn}^{(2)} &= y_n^{(2)} \\ x_{kn}^{(2)} &= \left(\frac{1}{h^2} {\sum_l}' \frac{H^{(1)}(kl)\, H^{(1)}(ln)}{\nu_0(kn)\, \nu_0(ln)} - \frac{H^{(1)}(nn)\, H^{(1)}(kn)}{h^2 \nu_0(kn)^2} \right. \\ &\qquad \left. - \frac{H^{(2)}(kn)}{h \nu_0(kn)}\right) y_n^0 - \frac{H^{(1)}(kn)}{h \nu_0(kn)} y_n^{(1)}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Ebenso leicht gewinnt man die Lösung der dritten Näherung; wir geben nur den Energiewert an:

$$W^{(3)} = H^{(3)}(nn) - \frac{1}{h}\sum_l{}' \frac{H^{(1)}(nl)\,H^{(2)}(ln) + H^{(2)}(nl)\,H^{(1)}(ln)}{\nu_0(ln)}$$

$$+ \frac{1}{h^2}\left(\sum_{kl}{}' \frac{H^{(1)}(nl)\,H^{(1)}(lk)\,H^{(1)}(kn)}{\nu_0(ln)\,\nu_0(kn)} - H^{(1)}(nn)\sum_l{}' \frac{H^{(1)}(nl)\,H^{(1)}(ln)}{\nu_0(ln)^2}\right).$$

Die vorläufig willkürlichen Größen $y_n^{(0)}, y_n^{(1)}, \ldots$ dienen dazu, die Lösung zu normieren (orthogonal ist sie von selbst); die Bedingung

$$\sum_k x_{kn}\,x_{kn}^* = 1$$

liefert für

$$x_{kn} = x_{kn}^0 + \lambda\, x_{kn}^{(1)} + \lambda^2 x_{kn}^{(2)} + \cdots$$

die Gleichungen:

$$\sum_k x_{kn}^0\, x_{kn}^{*0} = 1$$

$$\sum_k \left(x_{kn}^0\, x_{kn}^{*(1)} + x_{kn}^{(1)}\, x_{kn}^{*0}\right) = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Setzt man hier die eben gefundene Lösung ein, so folgt der Reihe nach

$$|y_n^0|^2 = 1$$

$$y_n^0\, y_n^{*(1)} + y_n^{*0}\, y_n^{(1)} = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Setzen wir nun

$$y_n^{(p)} = a_n^{(p)}\, e^{i\varphi_n(p)}, \tag{21}$$

so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} a_n^0 &= 1 \\ 2\,a_n^{(1)} \cos\left(\varphi_n^0 - \varphi_n^{(1)}\right) &= 0 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ 2\,a_n^{(r)} \cos\left(\varphi_n^0 - \varphi_n^{(r)}\right) &= F^{(r)}\left(a^{(r-1)}, \varphi^{(r-1)}, \ldots\right). \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Man kann also die Phasenkonstanten $\varphi_n^0, \varphi_n^{(1)}, \ldots$ beliebig wählen; dann sind die $a_n^0, a_n^{(1)}, \ldots$ sukzessive berechenbar und eindeutig bestimmt. Das steht in Übereinstimmung mit unserem früher (§ 3) gefundenen Resultat, daß die Phasen der Diagonalglieder von S unbestimmt bleiben.

Setzt man die gefundenen Werte $a_n^0 = 1, \ldots$ in (21) Kap. 3 und dies in (18), (19), (20), Kap. 3, ein, so sieht man, daß das früher durchgeführte „Störungsverfahren“ gerade die Lösung geliefert hat, bei der die Phasen $\varphi_n^{(p)}$ verschwinden, also die Diagonalglieder von S reell sind.

Wir betrachten nun den Fall, daß das Ausgangssystem entartet ist, und zwar sei W_n^0 ein r-facher Eigenwert; das bedeutet, die Gleichung (17a), Kap. 3, hat die Lösung

$$\left.\begin{aligned} W = W_n;\ x^0_{nn} = y^0_{1,n},\ x^0_{n,n+1} = y_{2,n} \cdots \\ x^0_{n,n+r-1} = y^0_{r,n} \\ x^0_{kn} = 0 \text{ für } k \neq n, n+1, \ldots, n+r-1. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Dann verschwindet die linke Seite von (17b), Kap. 3, für

$$k = n, n+1, \ldots, n+r-1;$$

das liefert (r) Gleichungen:

$$W^{(1)} y^0_{kn} - \sum_{l=r}^{r} H^{(1)}(n+k, n+l)\, y^0_{ln} = 0;\ k = 1, 2, \ldots, r, \tag{24}$$

deren Koeffizientenschema wieder vom Hermiteschen Typus ist.

Setzt man die Determinante gleich Null, so erhält man eine Säkulargleichung vom r-ten Grade für $W^{(1)}$:

$$\text{Det.}\ \left(W^{(1)}\delta_{kl} - H^{(1)}(n+k, n+l)\right) = 0, \tag{25}$$

deren Wurzeln sicherlich reell sind. Zu jeder Wurzel gehören eine oder mehrere unabhängige Lösungen der Gleichungen (24), Kap. 3.

Wählt man eine solche Lösung aus, so kann man für diese das Näherungsverfahren fortsetzen; doch soll das hier nicht weiter ausgeführt werden.

Es genügt uns, eingesehen zu haben, daß man mit unserer algebraischen Methode alle Entartungen von endlicher Vielfachheit beherrscht, d. h. sie auf die Lösung von algebraischen Gleichungen zurückführen kann. Wenn z. B. jeder Eigenwert zweifach ist, also zu jedem eine verschwindende Frequenz $\nu_0(nm)$ gehört, so führt das Störungsproblem auf eine quadratische Gleichung

$$\begin{vmatrix} W^{(1)} - H^{(1)}(n,n) & -H^{(1)}(n,n+1) \\ -H^{(1)}(n+1,n) & W^{(1)} - H^{(1)}(n+1,n+1) \end{vmatrix} = 0.$$

Dieser Fall liegt vor, wenn zwei ursprünglich gleiche, nicht entartete Systeme (wobei alle Frequenzen eines einzelnen Systems verschieden sein sollen) durch irgendwelche Kräfte gekoppelt werden.

Eine interessante Bedeutung hat ferner die Orthogonalitätsrelation

$$\sum_k x^0_{kn} x^{*0}_{kn} = 1$$

bei entarteten Systemen. Wegen (23) geht diese Relation über in

$$\sum_{l=1}^{r} y^0_{ln} y^{*0}_{ln} = 1.$$

Hieraus folgt, wenn m irgend eine Zahl der Reihe $n, n+1, \ldots n+r-1$, und k irgend eine Zahl außerhalb dieser Reihe bedeutet, daß die Summen

$$\sum_{m=n}^{n+r-1} p^0(mk)\,p^{*0}(mk),$$

$$\sum_{m=n}^{n+r-1} q^0(mk)\,q^{*0}(mk)$$

auch bei Entartung eindeutig bestimmt sind, d. h. daß diese Summen gegen die Transformationen, die nach (19), Kap. 2, bei Entartung aus gewissen Lösungen p, q neue, davon wesentlich verschiedene Lösungen $p'q'$ hervorgehen lassen, invariant sind. Dieses Ergebnis gibt eine mathematische Darstellung der sogenannten spektroskopischen Stabilität, die in den neueren Theorien über die Feinstrukturintensitäten (vgl. Kap. 4) eine wichtige Rolle gespielt hat.

§ 3. Kontinuierliche Spektra. Das gleichzeitige Auftreten von kontinuierlichen Spektra und Linienspektra als Lösungen derselben Bewegungsgleichungen und derselben Vertauschungsrelationen schien uns ein besonders wesentlicher Zug der neuen Theorie. Trotz dieses engen Zusammenhangs beider Arten von Spektra bestehen aber zwischen den kontinuierlichen und den diskreten Spektra mathematisch wie physikalisch charakteristische Unterschiede, entsprechend dem Unterschied zwischen Fourierreihe und Fourierintegral in der klassischen Theorie; es erscheint uns deshalb notwendig, auch die Behandlung der kontinuierlichen Spektra hier in groben Umrissen darzustellen. Die mathematische Theorie der bei unendlichen quadratischen Formen auftretenden Streckenspektra ist im Anschluß an die grundlegenden Untersuchungen von Hilbert ausführlich entwickelt worden von Hellinger (l. c.) für den Fall beschränkter quadratischer Formen. Wenn wir uns hier erlauben, die Ergebnisse Hellingers auf die bei uns auftretenden unbeschränkten Formen zu übertragen, so scheint uns dies deshalb berechtigt, weil die Methoden Hellingers offenbar vollständig dem physikalischen Sinne des gestellten Problems entsprechen.

Betrachten wir zunächst kurz das klassische Analogon unseres Problems, die aperiodische Bewegung und ihr Fourierintegral. Während in einer Fourierreihe zu einer Schwingung $e^{2\pi i\nu t}$ stets eine gewisse Amplitude $a(\nu)$ gehört, tritt beim Fourierintegral an Stelle von $a(\nu)$ eine Größe der Form $\varphi(\nu)\,d\nu$, wo man $\varphi(\nu)$ gewissermaßen als Amplitudendichte pro Frequenzintervall $d\nu$ bezeichnen kann. In ähnlicher Weise

kann man, was physikalisch unmittelbar einleuchtet, alle Größen, wie Intensität, Polarisation usw., stets nur auf einen Frequenzbereich $d\nu$ zwischen ν und $\nu + d\nu$ beziehen, nicht aber auf eine bestimmte Frequenz selbst. Ganz ähnliche Verhältnisse werden wir auch in der Quantenmechanik zu erwarten haben. An Stelle der Größen $q(kl)$ werden Größen der Form $q(k, W)\,dW$ bzw. $q(W, W')\,dW\,dW'$ treten, je nachdem der eine der beiden Indizes oder beide im kontinuierlichen Gebiet liegen. Ja, an Stelle der Energie W selbst wird eine „Gesamtenergie" pro Intervall dW treten müssen, da ja im kontinuierlichen Gebiet die Wahrscheinlichkeit, daß das Atom eine ganz bestimmte Energie W hat, Null ist. Um über diese Fragen Klarheit zu schaffen, werden wir im folgenden die mathematische Theorie nach Hellinger kurz skizzieren.

Bei unendlichen quadratischen Formen kann der Fall eintreten, daß die Form

$$\sum_{mn} H(mn)\, x_m x_n^*$$

nicht durch eine orthogonale Substitution in die Gestalt $\sum_n W_n y_n y_n^*$ übergeführt werden kann. Dann dürfen wir in Analogie zu den Ergebnissen bei beschränkten Formen annehmen, daß es eine Darstellung mit kontinuierlichem Spektrum

$$\sum_{mn} H(mn)\, x_m x_n^* = \sum_n W_n y_n y_n^* + \int W(\varphi)\, y(\varphi) y^*(\varphi)\, d\varphi \qquad (26)$$

gibt, bei der die ursprünglichen Variablen durch eine „orthogonale Transformation" mit neuen Variablen $y(n)$, $y(\varphi)$ zusammenhängen; nur muß man genauer auseinandersetzen, was man hier unter einer orthogonalen Transformation versteht.

Betrachten wir wieder die linearen Gleichungen (15), Kap. 3,

$$W x_k - \sum_l H(kl)\, x_l = 0, \qquad (27)$$

so wird der betrachtete Fall eines Integralbestandteils in (26), Kap. 3, dann eintreten, wenn es nicht nur diskrete Werte W_n gibt, für die diese Gleichungen lösbar sind, sondern auch ein Kontinuum solcher Werte, eine oder mehrere „Strecken" der W-Achse (Streckenspektrum). Für irgend einen Punkt W dieses Kontinuums existiert eine Lösung $x_l(W)$ (oder mehrere, was wir der Einfachheit halber ausschließen wollen); für zwei solche W-Werte, W' und W'', gelten also die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} W' x_k(W') - \sum_l H(kl)\, x_l(W') &= 0, \\ W'' x_k^*(W'') - \sum_l H^*(kl)\, x_l^*(W'') &= 0, \end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

aus denen man, wie oben, schließt

$$(W' - W'') \sum_k x_k(W') x_k(W'') = 0. \tag{29}$$

Versucht man zu diesen Orthogonalitätsrelationen die Normierungsbedingung

$$\sum_k |x_k(W)|^2 = 1$$

hinzuzufügen, so sieht man, daß die Funktion der zwei Veränderlichen

$$\sum_k x_k(W') x_k(W'')$$

unstetig in einem schlimmen Sinne wäre, wenn sie überhaupt existierte. Tatsächlich konvergiert die betrachtete Summe nicht, stellt also auch keine Funktion dar.

Daher ist eine andere Art der Normierung notwendig. Nach Hellinger setzt man

$$\sum_k |\int x_k(W)\, dW|^2 = \varphi(W). \tag{30}$$

Die Reihe auf der linken Seite ist im allgemeinen konvergent und stellt eine monotone Funktion $\varphi(W)$ dar, die mit gewissen Einschränkungen willkürlich gewählt werden kann, da ja die $x_k(W)$ nur bis auf einen von k unabhängigen Faktor bestimmt sind. Auf die physikalische Bedeutung dieser Funktion $\varphi(W)$, durch welche die Lösungen $x_k(W)$ festgelegt werden, werden wir später eingehen. Hellinger nennt $\varphi(W)$ die „Basisfunktion" und zeigt, daß sich die Orthogonalitätsbedingungen in folgende Form bringen lassen: Es seien Δ_1 und Δ_2 irgend zwei Intervalle des Streckenspektrums und Δ_{12} das ihnen gemeinsame Teilstück (das auch fehlen kann); dann gilt:

$$\left.\begin{aligned} \sum_k \int_{\Delta_1} x_k(W')\, dW' \int_{\Delta_2} x_k(W'')\, dW'' &= \int_{\Delta_{12}} d\varphi(W) \\ &= \varphi(W^{(2)}) - \varphi(W^{(1)}), \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

wo $W^{(1)}, W^{(2)}$ die Endpunkte von Δ_{12} sind. Rechts steht also Null, wenn die Strecken Δ_1, Δ_2 sich nicht überdecken.

Denkt man sich die Intervalle $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_{12}$ sehr klein, so kann man symbolisch schreiben

$$\sum_k x_k(W')\, dW' . x_k(W'')\, dW'' = d\varphi(W). \tag{32}$$

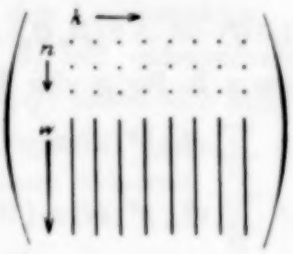
Diese Beziehung legt den Gedanken nahe, allgemein mit den Größen $x_k(W)\, dW$ als „Differentiallösungen" von (27), Kap. 3, zu operieren, wobei man nur zu beachten hat, daß die betreffenden Gleichungen stets

im Sinne von (31), Kap. 3, zu interpretieren sind; diese Differentiallösungen sind dann in gewöhnlicher Weise orthogonal, aber nicht auf 1, sondern auf das Differential der Basisfunktion $\varphi(W)$ normiert.

Die Gesamtheit der diskreten Werte x_{kn} und der in einem Index diskret, im anderen kontinuierlich verteilten $x_k(W)$ bildet die Elemente der „orthogonalen" Matrix:

$$S = (x_{kn}, x_k(W)\,dW),$$

die man schematisch so darstellen kann:



$$S = \left(\right) \tag{33}$$

Die Orthogonalitäts- und Normalisierungsgleichungen für die ganze Matrix zerfallen in vier verschiedene Typen:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_k x_{km}\, x^*_{kn} = \delta_{mn};\\ &\sum_k x_{kn}\, x^*_k(W)\,dW = 0; \qquad \sum_k x_k(W)\,dW.\,x^*_{kn} = 0;\\ &\sum_k x_k(W')\,dW'\,x^*_k(W'')\,dW'' = d\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Man kann aber auch die Orthogonalitätsrelationen für die Kolonnen anschreiben; diese lauten:

$$\begin{aligned} &\sum_n x_{kn}\, x^*_{ln} + \int \frac{x_k(W)\,dW.\,x^*_l(W)\,dW}{d\varphi}\\ &\quad = \sum_n x_{kn}\, x^*_{l-} + \int \frac{dW}{\varphi'}\, x_k(W)\, x^*_l(W) = \delta_{kl}, \end{aligned} \tag{35}$$

wo $\varphi' = \dfrac{d\varphi}{dW}$ gesetzt ist.

Mit Hilfe dieser Matrix hat man die Variablen x_n in neue y_n, $y(\varphi)\,d\varphi$ zu transformieren; man setze:

$$\left.\begin{aligned} y_n &= \sum_k x_{kn}\,.\,x_k\\ y(\varphi)\,d\varphi &= \sum_k x_k(W)\,dW.\,x_k. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Dann ergibt eine einfache Rechnung:

$$\sum_n W_n y_n y_n^* + \int W(\varphi)\, y(\varphi) y^*(\varphi)\, d\varphi = \sum_{kl} H(kl)\, x_k x_l^*. \tag{37}$$

Damit ist die Hauptachsentransformation ausgeführt.

Untersuchen wir nun weiter, welche Darstellung der Koordinaten- und Impulsmatrizen man mit Hilfe dieser orthogonalen Transformation erhält, d. h. was die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p} &= \mathfrak{S}\mathfrak{p}_0\mathfrak{S}^{-1} \\ \mathfrak{q} &= \mathfrak{S}\mathfrak{q}_0\mathfrak{S}^{-1} \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

oder allgemein

$$\mathfrak{f}(\mathfrak{p}\,\mathfrak{q}) = \mathfrak{S}\mathfrak{f}(\mathfrak{p}_0\,\mathfrak{q}_0)\,\mathfrak{S}^{-1} \tag{39}$$

hier bedeuten. Wir finden z. B. für $\mathfrak{p}$ vier Typen von Elementen:

$$\left.\begin{aligned} p(mn) &= \sum_{kl} x_{km}^*\, p^0(kl)\, x_{ln} \\ p(m, W)\, dW &= \sum_{kl} x_{km}^*\, p^0(kl)\, x_l(W)\, dW, \\ p(W, n)\, dW &= \sum_{kl} x_k^*(W)\, dW.\, p^0(kl)\, x_{ln}, \\ p(W', W'')\, dW'\, dW'' &= \sum_{kl} x_k^*(W')\, dW'\, p^0(kl)\, x_l(W'')\, dW''. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

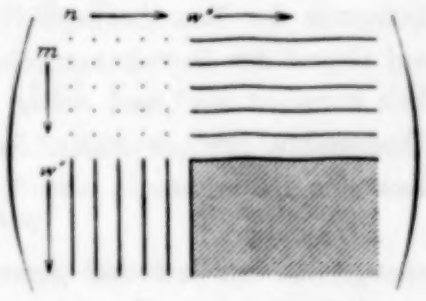
In ähnlicher Weise werden allgemein entsprechend unserer früher ausgesprochenen Erwartung an Stelle der Amplituden $p(mn)$ im Falle eines kontinuierlich veränderlichen Index „Amplitudendichten" $p(mW)\,dW$ treten, die sich auf ein Intervall dW beziehen. Dabei ist es aber nicht notwendig, als den kontinuierlich veränderlichen Index eben die Energie zu nehmen. Man könnte statt der Energie z. B. die Größe $\varphi(W)$ einführen. An Stelle von $p(mW)\,dW$ würde dann $p(m\varphi)\,\dfrac{dW}{d\varphi}\,d\varphi$ treten. Schließlich wird die Energie W_n im kontinuierlichen Falle ersetzt durch die Größe $W(\varphi)\,d\varphi$. An Stelle der Energie des einzelnen Atoms tritt also eine Art Gesamtenergie pro Intervall dW. Daher bedeutet $d\varphi$ im wesentlichen die Anzahl der Atome, deren Energie zwischen W und $W + dW$ liegt oder die a priori-Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Energie des Atoms zwischen W und $W + dW$ liegt. Hier erkennen wir den Unterschied zwischen den Fällen der diskreten stationären Zustände einerseits und der kontinuierlichen Zustandsmannigfaltigkeiten andererseits am deutlichsten und wir sehen einen einfachen Zusammenhang des Problems der statistischen Gewichte mit der Frage nach der Normierung der Lösung von (27), Kap. 3. Im Falle diskreter Zustände machen wir bei nicht mehrfachen Eigenwerten den einfachen physikalischen Ansatz,

daß jeder Zustand das statistische Gewicht 1 haben soll. Dem entspricht es, daß wir eine Normierung der x_{kn} auf Grund der Forderung

$$\sum_k x_{kn} x_{kn}^* = 1$$

durchführten. Im Falle kontinuierlicher Zustandsmannigfaltigkeiten war eine so einfache Festlegung der a priori-Wahrscheinlichkeiten nicht möglich, zu ihrer Bestimmung und damit auch zur Bestimmung der Funktion φ sind eingehendere Untersuchungen des betreffenden Problems notwendig. Daher dürfte sich auch der Zusammenhang der Übergangswahrscheinlichkeiten mit den Amplituden im Falle kontinuierlicher Spektra etwas verwickelter gestalten, als bei den Linienspektra.

Die durch (40), Kap. 3, und entsprechende Formen dargestellten Matrizen von p, q oder $f(p, q)$ lassen sich allgemein durch nebenstehendes Schema anschaulich machen: Die physikalische Bedeutung dieses Schemas leuchtet ein.



Es gibt vier Arten von „Übergängen", die etwa ein einfaches Analogon bilden zu den in der bisherigen Theorie des Wasserstoffatoms postulierten „Übergängen": 1. von Ellipse zu Ellipse, 2. von Ellipse zu Hyperbel, 3. von Hyperbel zu Ellipse, 4. von Hyperbel zu Hyperbel.

Gegen die Formeln (38) und (40), Kap. 3, kann noch eingewendet werden, daß die unendlichen Summen der rechten Seite sicher in manchen Fällen nicht konvergieren, also auch keine Funktion darstellen, da ja auch in der klassischen Theorie eine Darstellung einer Funktion $f(p, q)$ durch Fourierintegrale manchmal nicht möglich ist, z. B. dann nicht, wenn die betreffenden Funktionen f für große Zeiten linear mit der Zeit anwachsen (was im allgemeinen für die Koordinate der Fall sein wird). Auf diesen Einwand kann man aber erwidern, daß die beobachtbaren Wirkungen des Atoms (wie die Strahlung, die Kraft auf ein anderes Atom usw.) im allgemeinen nicht zu dieser Art von Funktionen gehören, daß also die ihnen entsprechenden Summen vom Typus der Formeln (40), Kap. 3, konvergieren dürften.

Kapitel 4. Physikalische Anwendungen der Theorie.

§ 1. Sätze über Impuls und Drehimpuls; Intensitätsformeln und Auswahlregeln. Als Anwendung der allgemeinen Theorie, wie sie im vorangehenden begründet wurde, sollen nun die bekannten Tatsachen bezüglich der „Quantelung" des Drehimpulses und einige damit zusammenhängende Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden.

Wir werden dabei zugleich einige charakteristische Beispiele für die Integration der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen kennenlernen. Die früher besprochenen Störungsmethoden können natürlich erst dann erfolgreich angewandt werden, wenn eine Reihe besonders einfacher Beispiele, welche als ungestörte Systeme H_0 gewählt werden können, auf andere Weise integriert worden sind. Die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen, wie sie aus der Komponentenzerlegung der Matrizengleichungen entspringen, bieten nun die besondere Schwierigkeit, daß — abgesehen vom Beispiel des harmonischen Oszillators — in jeder einzelnen Gleichung bereits unendlich viele Unbekannte auftreten. Ein im folgenden mehrfach gebrauchtes und wie es scheint, sehr häufig anwendbares Verfahren, diese Schwierigkeit zu überwinden, besteht im folgenden. Man sucht zunächst in Analogie zur klassischen Theorie Integrale der Bewegungsgleichungen, also Funktionen $A(p, q)$, welche auf Grund der Bewegungsgleichungen und der Vertauschungsregeln zeitlich konstant sind und daher bei nichtentarteten periodischen Systemen Diagonalmatrizen werden. Ist nun $\varphi(p, q)$ irgend eine Funktion, so kann die Differenz

$$\varphi A - A\varphi = \psi$$

vermittelst der Vertauschungsregeln berechnet werden; wenn A eine Diagonalmatrix ist, ergibt sich ein System von Gleichungen, die nur je endlich viele Unbekannte, nämlich je eine einzige Komponente der Matrizen φ und ψ (und je zwei Diagonalglieder von A) enthalten.

Ist in kartesischen Koordinaten $H = H'(p) + H''(q)$ — worin also auch die relativistische Mechanik enthalten ist —, so ist sofort zu sehen, daß die Komponenten des Drehimpulses $\mathfrak{M}$:

$$\left.\begin{aligned} M_x &= \sum_{k=1}^{f/3} (p_{ky} q_{kz} - q_{ky} p_{kz}), \\ M_y &= \sum_{k=1}^{f/3} (p_{kz} q_{kx} - q_{kz} p_{kx}), \\ M_z &= \sum_{k=1}^{f/3} (p_{kx} q_{ky} - q_{kx} p_{ky}) \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

unter den gleichen allgemeinen Bedingungen konstant werden, wie in der klassischen Theorie. Denn es ergibt sich für die zeitliche Ableitung etwa von M_z eine Summe

$$\dot{M}_z = \varphi(q) + \psi(p),$$

und wegen der Vertauschbarkeit aller p untereinander und aller q untereinander verschwinden φ, ψ, unter denselben Bedingungen wie klassisch.

Die gleiche Bemerkung ist anzuwenden auf den Translationsimpuls

$$\mathfrak{p} = \sum_{k=1}^{f/3} \mathfrak{p}_k; \quad \text{d. h.} \quad p_x = \sum_{k=1}^{f/3} p_{kx}, \ \ldots, \tag{2}$$

der ebenfalls konstant wird. Also gilt auch der Schwerpunktsatz, wie in der klassischen Theorie.

Wir merken hier sogleich eine später zu benutzende Formel an, die aus den Vertauschungsrelationen (3), Kap. 2, abzuleiten ist. Es wird:

$$\begin{aligned} M_x M_y - M_y M_x &= \sum_{kl} \{(p_{ky} q_{kz} - q_{ky} p_{kz})(p_{lz} q_{lx} - q_{lz} p_{lx}) \\ &\qquad - (p_{kz} q_{kx} - q_{kz} p_{kx})(p_{ly} q_{lz} - q_{ly} p_{lz})\}, \\ &= \sum_{kl} \{p_{ky} q_{lx} (q_{kz} p_{lz} - p_{lz} q_{kz}) \\ &\qquad + q_{ky} p_{lx} (p_{kz} q_{lz} - q_{lz} p_{kz}), \\ &= \frac{h}{2\pi i} \sum_{k} (p_{kx} q_{ky} - q_{kx} p_{ky}), \end{aligned}$$

also

$$M_x M_y - M_y M_x = \varepsilon M_z, \quad \left(\varepsilon = \frac{h}{2\pi i}\right). \tag{3}$$

Man sieht übrigens aus dieser Formel unmittelbar, daß der Flächensatz wie in der klassischen Theorie stets für höchstens eine oder für alle drei Achsen gilt.

Für das Folgende wollen wir annehmen, daß das uns vorliegende Problem bei Behandlung nach den im vorigen Kapitel entwickelten Methoden zu diskreten Energiewerten (Punktspektrum) führt. Ist dann $\dot{M}_z = 0$ bei einem nichtentarteten System — dies wird z. B. der Fall sein, wenn Kräfte mit Symmetrie um die z-Achse auf das Atom wirken —, so muß M_z eine Diagonalmatrix werden; die einzelnen Diagonalglieder sind als Drehmomente des Atoms um die z-Achse für die einzelnen Zustände des Atoms anzusehen. Zur Untersuchung der Elektronenbewegungen in diesem Falle beachten wir zunächst, daß aus (1), Kap. 4,

$$q_{lz} M_z - M_z q_{lz} = 0 \tag{4}$$

folgt, was wegen $M_z(n\,m) = \delta_{n\,m} M_{z\,n}$ bedeutet:

$$q_{lz}(n\,m)(M_{z\,n} - M_{z\,m}) = 0. \tag{5}$$

Man sieht: Bei einem Quantensprung, bei dem sich das Drehmoment M_z ändert, liegt die „Schwingungsebene" der erzeugten „Kugelwelle" senkrecht zur z-Achse. Weiter wird

$$\left.\begin{aligned} q_{lx} M_z - M_z q_{lx} &= -\varepsilon q_{ly}, \\ q_{ly} M_z - M_z q_{ly} &= \ \ \varepsilon q_{lx}, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

also

$$\left.\begin{aligned} q_{lx}(n\,m)(M_{z\,n} - M_{z\,m}) &= -\varepsilon\, q_{ly}(n\,m), \\ q_{ly}(n\,m)(M_{z\,n} - M_{z\,m}) &= \ \ \varepsilon\, q_{lz}(n\,m). \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Bei Sprüngen ohne Änderung von M_z ist das ausgestrahlte Licht parallel der z-Achse linear polarisiert. Aus (7), Kap. 4, folgt weiter

$$\left\{(M_{zn} - M_{zm})^2 - \frac{h^2}{4\pi^2}\right\} q_{l\eta}(nm) = 0; \quad \eta = x, y. \tag{8}$$

Man schließt endlich: Bei jedem Quantensprung ändert sich M_{zn} um 0 oder um $\pm\frac{h}{2\pi}$. Das im letzteren Falle ausgestrahlte Licht ist nach (7), Kap. 4, zirkular polarisiert. Nach dem obigen Ergebnis betreffs der möglichen Änderungen von M_z kann M_{zn} dargestellt werden in der Form

$$M_{zn} = \frac{h}{2\pi}(n_1 + C), \; n_1 = \cdots -2, -1, 0, 1, 2 \cdots \tag{9}$$

Gäbe es Zustände, deren Drehmoment nicht in diese Reihe paßt, so könnten zwischen diesen und den in (9), Kap. 4, gegebenen keine Übergänge und keinerlei Wechselwirkung eintreten. Man kann (9), Kap. 4, zum Anlaß nehmen, um eine Spaltung von n in zwei Komponenten durchzuführen, von denen die eine die in (9), Kap. 4, eingeführte Zahl n_1 ist, während die andere n_2 die verschiedenen n mit gleichem n_1 abzählt. Unsere Matrizen werden dann vierdimensional, und die gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Elektronenbewegungen lassen sich so zusammenfassen:

$$q_{lz}(nm) = \delta_{n_1, m_1} q_{lz}(nm); \tag{10}$$

$$\left.\begin{aligned} q_{lx}(nm) &= \delta_{1,\,|n_1 - m_1|}\, q_{lx}(nm), \\ q_{ly}(nm) &= \delta_{1,\,|n_1 - m_1|}\, q_{ly}(nm); \end{aligned}\right\} \tag{10'}$$

$$q_{lx}(n_1, n_2;\; n_1 \pm 1, m_2) \mp i\, q_{ly}(n_1, n_2;\; n_1 \pm 1, m_2) = 0. \tag{10''}$$

Aus (4), Kap. 4, und (6), Kap. 4, folgt ferner, wenn $\mathfrak{q}_l^2 = \mathfrak{q}_l^2 = \mathfrak{q}_{lx}^2 + \mathfrak{q}_{ly}^2 + \mathfrak{q}_{lz}^2$ gesetzt wird:

$$\mathfrak{q}_l^2 \mathfrak{M}_z - \mathfrak{M}_z \mathfrak{q}_l^2 = 0. \tag{11}$$

Diese Beziehung bedeutet, daß $\mathfrak{q}_l^2$ in bezug auf die „Quantenzahl“ n_1 eine Diagonalmatrix ist.

Die Relationen (4) bis (7), Kap. 4, und (10), (11), Kap. 4, sind auch dann richtig, wenn wir für $\mathfrak{q}_{lx}, \mathfrak{q}_{ly}, \mathfrak{q}_{lz}$ einsetzen:

$$\mathfrak{p}_{lx}, \mathfrak{p}_{ly}, \mathfrak{p}_{lz} \quad \text{oder auch} \quad \mathfrak{M}_x, \mathfrak{M}_y, \mathfrak{M}_z$$

Also gilt insbesondere

$$\left.\begin{aligned} &M_x(nm) = \delta_{1,\,|n_1 - m_1|}\, M_x(nm); \; M_y(nm) = \delta_{1,\,|n_1 - m_1|}\, M_y(nm), \\ &M_x(n_1, n_2;\; n_1 \pm 1, m_2) \mp i\, M_y(n_1, n_2;\; n_1 \pm 1, m_2) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Ferner ist [vgl. Gleichung (1), Kap. 4] $\mathfrak{M}^2 = M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$ in bezug auf n_1 eine Diagonalmatrix; denn es gilt

$$M^2 M_z - M_z M^2 = 0. \tag{13}$$

Für ein System, in welchem alle drei Flächensätze gelten, können die konstanten Komponenten von $\mathfrak{M}$ gewiß nicht sämtlich Diagonalmatrizen sein. Denn sonst wären auf jede dieser Komponenten die oben für $M_z =$ Diagonalmatrix ausgeführten Betrachtungen anzuwenden, was zu Widersprüchen führen würde. Ein solches System ist also notwendig entartet.

Wir wollen nun ein System $H = H_0 + \lambda H_1 + \cdots$ von folgender Art betrachten: Für $\lambda = 0$ sollen alle drei Flächensätze gelten. Für $\lambda \neq 0$ soll das System nichtentartet sein; dabei soll die Konstanz von M_z bestehen bleiben. Die Energie H_0 hängt nicht von n_1 ab. Die Ergebnisse, die bei dieser Untersuchung für $\lambda \neq 0$ gewonnen werden, können zum Teil auch auf das entartete System H_0 übertragen werden, nämlich soweit, als sie unabhängig sind erstens von λ und zweitens von der ausgezeichneten Richtung z.

Die vorausgesetzte Entartung des Systems für $\lambda = 0$ wird dadurch ausgedrückt, daß $\dot{M}_x$, $\dot{M}_y$, $\frac{d}{dt}(M^2)$ keine Glieder mit der nullten Potenz von λ enthalten. Es wird also

$$\left.\begin{aligned} \nu_0(nm)\, M_\eta(nm) &= 0, \quad \eta = x, y; \\ \nu_0(nm)\, M^2(nm) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Da W_0 von der früher eingeführten Quantenzahl n_1 unabhängig ist, also $\nu_0(n_1, n_2; m_1, n_2) = 0$, während stets $\nu_0(n_1, n_2; m_1, m_2) \neq 0$ für $n_2 \neq m_2$ ist, so folgt aus (14), Kap. 4:

$$\left.\begin{aligned} M_\eta^0(nm) &= \delta_{n_2 m_2} M_\eta^0(nm), \\ M^{0^2}(nm) &= \delta_{n_2 m_2} M^{0^2}(nm). \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Das Quadrat des Gesamtimpulses M^{0^2} ist wegen (13), (15), Kap. 4, eine Diagonalmatrix. Die Doppelsumme, welche ein Element der Matrix M_x^0, M_y^0 darstellt, zieht sich in eine einfache Summe zusammen:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{k_1 k_2} M_x^0(n_1 n_2;\ k_1 k_2)\, M_y^0(k_1 k_2;\ m_1 m_2) \\ &= \delta_{n_2 m_2} \sum_{k_1} M_x^0(n_1 n_2;\ k_1 n_2)\, M_x^0(k_1 n_2;\ m_1 n_2), \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

die wegen der endlichen Anzahl der bei festem n_2 möglichen n_1 (die Glieder von $M^{0^2} = M_x^{0^2} + M_y^{0^2} + M_z^{0^2} \geqq M_z^2$ hängen nicht von n_1 ab)

nur eine endliche Anzahl von Summanden enthält. Wir können in (3), Kap. 4, angewandt für M_x^0, M_y^0, M_z^0, jeweils die zu einem bestimmten n_2 gehörigen Gleichungen nach n_1 summieren und erhalten bei festem n_2[1]):

$$\sum_{n_1} M_z(n_1 n_2;\ m_1 n_2) = \sum_{n_1} (n_1 + C)\frac{h}{2\pi} = 0. \tag{17}$$

Wenn wir noch beachten, daß nach (12), Kap. 4, und (16), Kap. 4, die Summe (17), Kap. 4, für jede einzelne lückenlose Reihe der n_1 verschwindet, so folgt, daß die bei festem n_2 möglichen Werte von $n_1 + C$ eine lückenlose Reihe bilden und symmetrisch zu Null liegen, also notwendig entweder ganze Zahlen oder „halbe Zahlen", d. h. Zahlen der Reihe $\cdots -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \cdots$ sein müssen. Führen wir nachträglich für das Moment M_z um die z-Achse statt $(n_1 + C)\frac{h}{2\pi}$ die bisher in der Literatur übliche Bezeichnung $m\frac{h}{2\pi}$ ein, so haben wir also gezeigt, daß für m die Auswahlregel $m \to \begin{cases} m+1 \\ m \\ m-1 \end{cases}$ gilt, und daß m entweder „ganz"- oder „halbzahlig" ist.

Unser Ergebnis zeigt ferner, daß Verbote einzelner Zustände, wie sie z. B. in der bisherigen Theorie des Wasserstoffs notwendig waren, um Zusammenstöße des Elektrons mit dem Kerne zu verhüten, in der hier versuchten Theorie keinen Platz haben.

Wir werden nun über (5), Kap. 4, und (8), Kap. 4, hinausgehend auch das Auswahlprinzip für die „Quantenzahl des Gesamtimpulses", ferner die Intensitäten beim Zeemaneffekt aus den Grundgleichungen unserer Theorie herzuleiten suchen.

Erinnern wir uns an die klassische Theorie dieser Auswahlregeln: Es ist dort nur nötig, ein Koordinatensystem einzuführen, dessen Z-Achse mit der Richtung des Gesamtimpulses zusammenfällt, dann werden für die neuen Koordinaten dieselben Resultate hinsichtlich $\mathfrak{M}$ abgeleitet werden können, wie vorher für M_z. Konstruieren wir uns also klassisch ein solches Koordinatensystem x', y', z': Es wird jedenfalls gelten müssen:

$$z' = x\frac{M_x}{M} + y\frac{M_y}{M} + z\frac{M_z}{M},$$

damit die z'-Achse die Richtung des Gesamtimpulses habe. (Den Index ^{0} bei den Impulsen und Koordinaten werden wir im folgenden der Einfach-

[1]) Auf die Tatsache, daß bei endlicher Diagonalsumme $D(\mathfrak{a}\mathfrak{b})$ stets $D(\mathfrak{a}\mathfrak{b}) = D(\mathfrak{b}\mathfrak{a})$ ist, wurde schon in I. aufmerksam gemacht.

heit halber wieder weglassen; es beziehen sich die Rechnungen stets auf den Grenzfall $\lambda = 0$.) Ferner können wir es so einrichten, daß die x'-Achse in der x, y-Ebene liegt. Dadurch ist dann alles festgelegt und es gilt:

$$x' = y\frac{M_y}{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}} - x\frac{M_y}{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}},$$

$$y' = \frac{z\,(M_x^2 + M_y^2) - x\,M_z M_x - y\,M_z M_y}{M\sqrt{M_x^2 + M_y^2}}.$$

Versuchen wir nun ein analoges Verfahren in der Quantenmechanik. Wir führen die drei Größen ein:

$$\left.\begin{aligned} Z_l &= q_{lx}M_x + q_{ly}M_y + q_{lz}M_z, \\ X_l &= q_{ly}M_x - M_y q_{lx}, \\ Y_l &= M_x q_{lz}M_x + M_y q_{lz}M_y - q_{lx}M_z M_x - M_y M_z q_{ly}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Zur Ableitung der gesuchten Auswahlregeln brauchen wir noch einige Vertauschungsrelationen, die sich aus (4), Kap. (4), und (6), Kap. 4, ergeben $\left(\varepsilon = \frac{h}{2\pi i}\right)$:

$$q_{lx}M^2 - M^2 q_{lx} = 2\varepsilon\,(q_{lz}M_y - M_z q_{ly}) \tag{19}$$

und die durch zyklische Vertauschung hieraus hervorgehenden Gleichungen für q_{ly}, q_{lz}. Dann folgt[1]) aus (3), (4), (6) und (19), Kap. 4:

$$\left.\begin{aligned} X_l M^2 - M^2 X_l &= 2\varepsilon Y_l, \\ Y_l M^2 - M^2 Y_l &= \varepsilon\,(X_l M^2 + M^2 X_l), \\ Z_l M^2 - M^2 Z_l &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

---

[1]) Die erste und dritte Formel von (20), Kap. 4, ergibt sich aus ganz einfacher Rechnung. Die zweite Gleichung (20), Kap. 4, kann etwa folgendermaßen abgeleitet werden. Nach (18), Kap. 4, gilt:

$$Y_l = M_x q_{lz}M_x + M_y q_{ly}M_y - q_{lx}M_z M_x - M_y M_z q_{ly},$$

und wegen (6), Kap. 4:

$$\begin{aligned} Y_l &= q_{lz}(M_x^2 + M_y^2) - \varepsilon q_{ly}M_x + \varepsilon M_y q_{lx} + \varepsilon^2 q_{lz} \\ &\quad - q_{lx}M_z M_x - M_y M_z q_{ly} \\ &= q_{lz}(M^2 - M_z^2) - \varepsilon\,.\,X_l + \varepsilon^2 q_{lz} - q_{lx}M_z M_x - M_y M_z q_{ly}. \end{aligned}$$

Bei der Berechnung von $Y_l M^2 - M^2 Y_l$ ist jetzt zu beachten, daß M^2 mit M_x, M_y, M_z vertauschbar ist. Es folgt daher für den zweiten Teil der oben angeschriebenen Formel für Y_l:

$$(q_{lx}M_z M_x + M_y M_z q_{ly})M^2 - M^2(q_{lx}M_z M_x + M_y M_z q_{ly}) = \text{(vgl. 19, Kap. 4)}$$
$$= 2\varepsilon\,(q_{lz}M_y M_z M_x - M_z q_{ly}M_z M_x + M_y M_z q_{lx}M_z - M_y M_z M_x q_{lz}).$$

Ferner folgt aus den Vertauschungsrelationen, wenn man beachtet, daß nach (19, Kap. 4) $q_{lz}M^2 - M^2 q_{lz} = 2\varepsilon X_l$ ist:

$$q_{lz}M_y M_z M_x - M_y M_z M_x q_{lz} = \varepsilon\,(M_y M_z q_{ly} - q_{lx}M_z M_x),$$
$$M_y M_z q_{lx}M_z - M_z q_{ly}M_z M_x = -X_l\,.\,M_z^2 - \varepsilon\,(M_z q_{ly}M_y - q_{lx}M_x M_z),$$

Diese Gleichungen sind ganz analog zu den für die Auswahlregeln von M_z maßgebenden Relationen (4) und (6), Kap. 4; da wir weiter unten zeigen werden, daß sich die q_{lx}, q_{ly}, q_{lz} wirklich als lineare Funktionen mit für $\lambda = 0$ zeitlich konstanten Koeffizienten der X_l, Y_l, Z_l ausdrücken lassen, so können wir aus (20), Kap. 4, direkt die Auswahlregeln für M bestimmen. Da M^2 eine Diagonalmatrix ist, so folgt aus (20), Kap. 4:

$$\left.\begin{aligned} X_l(n\,m)\,(M_m^2 - M_n^2) &= -2\,\varepsilon\,Y_l(n\,m), \\ Y_l(n\,m)\,(M_m^2 - M_n^2) &= \varepsilon\,X_l(n\,m)\,(M_m^2 + M_n^2), \\ Z_l(n\,m)\,(M_m^2 - M_n^2) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Die letzte der Gleichungen (21), Kap. 4, sagt aus, daß in Z keine Schwingungen vorkommen, die einer Änderung von M^2 entsprechen. Aus den beiden ersten Gleichungen folgt

$$X_l(n\,m)\left\{(M_m^2 - M_n^2)^2 - \frac{h^2}{2\pi^2}(M_m^2 + M_n^2)\right\} = 0. \tag{22}$$

Setzen wir nun $M_m^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 (a_m^2 - \frac{1}{4})$ (wo a_m irgend eine Funktion der Quantenzahlen bedeutet), so ergibt (22), Kap. 4,

$$X_l(n\,m)\left((a_n - a_m)^2 - 1\right)\left((a_n + a_m)^2 - 1\right) = 0,$$

oder, wenn $X_l(n\,m)$ nicht verschwindet,

$$a_n = \pm a_m \pm 1. \tag{23}$$

Es bedeutet keine Beschränkung der Allgemeinheit, wenn wir a_m stets als positiv $\geqq \frac{1}{2}$ annehmen. Die a_m bilden also eine Reihe der Form C, $1 + C$, $2 + C$, ..., wo C eine Konstante $\geqq \frac{1}{2}$ vorstellt. Setzen wir $a_m = j + \frac{1}{2}$, so wird

$$M^2 = j\,(j+1)\cdot\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \tag{24}$$

und für j gilt das Auswahlprinzip $j \to \begin{cases} j+1 \\ j \\ j-1 \end{cases}$.

Dieses Ergebnis erinnert formal an die in die Landésche g-Formel eingehenden Werte von M^2.

---

und schließlich ergibt sich die gesuchte Formel (20), Kap. 4:

$$\begin{aligned} Y_l M^2 - M^2 Y_l &= 2\varepsilon X_l(M^2 - M_z^2 + \varepsilon^2) - \varepsilon(X_l M^2 - M^2 X_l) + 2\varepsilon X_l M_z^2 \\ &\quad - 2\varepsilon^2(q_{lx}M_x M_z - q_{lx}M_z M_x + M_y M_z q_{ly} - M_z M_y q_{ly}) \\ &= 2\varepsilon X_l(M^2 - M_z^2 + \varepsilon^2) - \varepsilon(X_l M^2 - M^2 X_l) + 2\varepsilon X_l M_z^2 - 2\varepsilon^3 X_l \\ &= \varepsilon(X_l M^2 + M^2 X_l). \end{aligned}$$

Führen wir nun wieder für M_z die Bezeichnung $m\frac{h}{2\pi}$ ein, so entnehmen wir aus (12), Kap. 4, und den Relationen:

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \text{ und}$$

$$(M_x + iM_y)(M_x - iM_y) = M_x^2 + M_y^2 - i\varepsilon M_z = M^2 - M_z^2 - i\varepsilon M_z:$$

$$\left.\begin{aligned} M_x(j, m-1; j, m) + iM_y(j, m-1; j, m) &= \frac{h}{2\pi}\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}, \\ M_x(j, m; j, m-1) - iM_y(j, m; j, m-1) &= \frac{h}{2\pi}\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}. \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

Der Maximalwert m_{max} von m bei einem gegebenen Werte von j ist dadurch charakterisiert, daß die Sprünge $m_{max} \to m_{max} + 1$ nicht vorkommen, d. h. daß für diese Sprünge z. B. die rechte Seite von (24), Kap. 4, verschwindet. Dies ergibt

$$j = m_{max}.$$

Also kann auch j nur „halb-“ oder „ganzzahlig“ sein.

Die Berechnung der Intensitätsformeln beim Zeemaneffekt, d. h. der Abhängigkeit q_{lx}, q_{ly}, q_{lz} von m erscheint jetzt sehr einfach. Wir entnehmen aus (18), Kap. 4, durch Auflösen nach q_{lx}, q_{ly}, q_{lz} die Relationen

$$\left.\begin{aligned} q_{lz} &= (Z_l M_z + \varepsilon X_l + Y_l) M^{-2}, \\ q_{lx} + iq_{ly} &= [Z_l - q_{lz}(M_z + i\varepsilon) + iX_l](M_x - iM_y)^{-1}, \\ q_{lx} - iq_{ly} &= [Z_l - q_{lz}(M_z - i\varepsilon) - iX_l](M_x + iM_y)^{-1}. \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

Diese Gleichungen erbringen auch den früher versäumten Beweis, daß die q_{lx}, q_{ly}, q_{lz} dargestellt werden können als lineare Funktionen der X_l, Y_l, Z_l mit für $\lambda = 0$ zeitlich konstanten Koeffizienten. Zugleich enthalten die Gleichungen (26), Kap. 4, die gesuchten Intensitätsformeln. Um dies einzusehen, bemerken wir zunächst, daß die X_l, Y_l, Z_l in bezug auf m Diagonalmatrizen sind. Denn es gilt:

$$\left.\begin{aligned} X_l M_z - M_z X_l &= 0, \\ Y_l M_z - M_z Y_l &= 0, \\ Z_l M_z - M_z Z_l &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Jetzt zerfällt unser Problem in zwei Teile, in die Diskussion der Intensitäten bei den Sprüngen $j \to j$ und $j \to j - 1$ (die Sprünge $j \to j + 1$ geben dann nichts Neues). Wir behandeln zunächst die Übergänge $j \to j$. Für diese sind nach (20), Kap. 4, nur Glieder in Z_l

vorhanden. Wir nennen diese Glieder $Z_l(j; m)$. Dann ergibt (26), Kap. 4, unter Berücksichtigung von $M_z = m \frac{h}{2\pi}$ und (24), Kap. 4:

$$\left.\begin{aligned} q_{lz}(j, m) &= \frac{2\pi}{h} Z_l(j, m) \frac{m}{j(j+1)}, \\ (q_{lx}+i q_{ly})(j, m-1; j, m) &= \frac{2\pi}{h} Z_l(j, m-1) \sqrt{\frac{j(j+1)-m(m-1)}{j(j+1)}}, \\ (q_{lx}-i q_{ly})(j, m; j, m-1) &= \frac{2\pi}{h} Z_l(j, m) \sqrt{\frac{j(j+1)-m(m-1)}{j(j+1)}}. \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Um schließlich noch die Abhängigkeit der Größe $Z_l(j, m)$ von m zu erhalten, benutzen wir etwa die Relation

$$M_x q_{ly} - q_{ly} M_x = \varepsilon q_{lz}; \quad (29)$$

sie ergibt in unserem Falle, daß $Z_l(j, m)$ nicht von m abhängt. Wir erhalten so für die Übergänge $j \to j$:

$$\left.\begin{aligned} &q_{lz}(j, m) : (q_{lx} + i q_{ly})(j, m-1; j, m) : (q_{lx} - i q_{ly})(j, m; j, m-1) \\ &\quad = m : \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} : \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}. \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Analog behandeln wir die Sprünge $j \to j-1$. Für diese ist nach (21), Kap. 4, $X_l(j, m; j-1, m) = \frac{\varepsilon}{j} Y_l(j, m; j-1, m)$. Drücken wir aus (26), Kap. 4, die Intensitäten durch $X_l(j, m; j-1, m)$ aus, so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} q_{lz}(j, m; j-1, m) &= i \frac{2\pi}{h} X_l(j, m; j-1, m) \frac{1}{j}, \\ &(q_{lx} + i q_{ly})(j, m-1; j-1, m) \\ &\quad = i \frac{2\pi}{h} X_l(j, m-1; j-1, m-1) \frac{\sqrt{j-m}}{j\sqrt{j+m-1}}, \\ &(q_{lx} - i q_{ly})(j, m; j-1, m-1) \\ &\quad = -i \frac{2\pi}{h} X_l(j, m; j-1, m) \frac{\sqrt{j+m-1}}{j\sqrt{j-m}}. \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Um schließlich noch die Abhängigkeit der Größe $X_l(j, m; j-1, m)$ von m festzulegen, benutzen wir wieder die Relation (29), Kap. 4, die uns hier nach einfacher Rechnung ergibt:

$$X_l(j, m; j-1, m) = A(j, j-1) \sqrt{j^2 - m^2}. \quad (32)$$

Wir erhalten so

$$\left.\begin{aligned} &q_{lz}(j, m; j-1, m) : (q_{lx} + i q_{ly})(j, m-1; j-1, m) \\ &: (q_{lx} - i q_{ly})(j, m; j-1, m-1) = \sqrt{j^2 - m^2} : \sqrt{(j-m)(j-m+1)} \\ &\quad : -\sqrt{(j+m)(j+m-1)}. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Die Sprünge $j \to j+1$ geben im wesentlichen dieselben Intensitäten; es gilt dann:

$$\left.\begin{aligned} &q_{lz}(j, m; j+1, m) : (q_{lx} + i q_{ly})(j, m; j+1, m+1) \\ &: (q_{lx} - i q_{ly})(j, m+1; j+1, m) = \sqrt{(j+1)^2 - m^2} \\ &: \sqrt{(j+m+2)(j+m+1)} : -\sqrt{(j-m+1)(j-m)}. \end{aligned}\right\} \quad (34)$$

Die Formeln (30), (33), (34), Kap. 4, stimmen mit den auf korrespondenzmäßigem Wege gefundenen Intensitätsformeln [1]) überein.

Auf eine einfache Folgerung aus (21), Kap. 4, müssen wir noch hinweisen: Die Sprünge $\Delta j = 0$ kommen nur in der „Z_r-Richtung" vor. Wenn wir die Bewegung eines einzigen Elektrons um einen Kern, also den Fall des Wasserstoffatoms betrachten, so folgt direkt aus (1), Kap. 4, daß Z verschwindet. Also kommen dann Sprünge $\Delta j = 0$ überhaupt nicht vor.

§ 2. Der Zeemaneffekt. Wenn man die Lorentzsche Kraft eines Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ auf das Elektron $e/c\,[\mathfrak{v}\mathfrak{H}]$ in die Quantenmechanik übernimmt, so scheint es zunächst selbstverständlich, daß sich für die Atome der normale Zeemaneffekt ergibt. Denn genau unter denselben Voraussetzungen, unter denen klassisch das Larmorsche Theorem für das Kernatom abgeleitet werden kann — nämlich Vernachlässigung der Glieder mit $\mathfrak{H}^2$ —, ergibt sich auch hier das Larmorsche Theorem. Trotzdem besteht ein gewisser Unterschied zwischen der Quantenmechanik und der klassischen Theorie in der Berechtigung der Vernachlässigung von $\mathfrak{H}^2$. In der klassischen Theorie ist die Vernachlässigung von $\mathfrak{H}^2$ sicher für die Bahnen kleiner Dimensionen erlaubt, sicher nicht erlaubt für sehr große Bahnen oder gar Hyperbelbahnen. In der Quantenmechanik sind alle diese Bahnen — die weit außen liegenden, wie die innersten — wegen der der Quantenmechanik eigentümlichen Kinematik so eng miteinander verknüpft, daß die Berechtigung zur Vernachlässigung der Größe $\mathfrak{H}^2$ nicht ohne weiteres einleuchtet. Sind doch selbst vom Normalzustand aus die Wahrscheinlichkeiten von Übergängen zu freien Elektronen beträchtlich.

Für den Oszillator sind wir also des normalen Zeemaneffekts sicher; für das Kernatom dagegen scheint es nicht völlig ausgeschlossen, daß der enge Zusammenhang der weit außen und weit innen liegenden Bahnen zu Ergebnissen führt, die etwas vom normalen Zeemaneffekt abweichen. Wir

[1]) S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturwiss. **13**. 90, 1925; H. Hönl, ZS. f. Phys. **32**, 340, 1925.

müssen aber hervorheben, daß eine Reihe gewichtiger Gründe gegen die Möglichkeit einer Deutung der anomalen Zeemaneffekte auf dieser Grundlage sprechen. Vielmehr wird man vielleicht hoffen dürfen, daß die Uhlenbeck-Goudsmitsche Hypothese (vgl. S. 560) später eine quantitative Beschreibung der genannten Phänomene gestattet.

§ 3. Gekoppelte harmonische Resonatoren. Statistik der Wellenfelder. Ein System gekoppelter harmonischer Oszillatoren, gegeben durch

$$H = \tfrac{1}{2} \sum_{k=1}^{f} \frac{p_k^2}{m_k} + Q(q), \tag{35}$$

mit einer quadratischen Form $Q(q)$ der Koordinaten (mit Zahlen als Koeffizienten) stellt das denkbar einfachste System von mehreren Freiheitsgraden dar. Wie in Kap. 2, § 1, festgestellt wurde, bleiben die Vertauschungsregeln invariant bei gleichzeitiger orthogonaler Transformation der Koordinaten und Impulse. Es kann deshalb das System (35), Kap. 4, wie in der klassischen Theorie in ein System ungekoppelter Oszillatoren übergeführt werden. Insbesondere sind die Schwingungen eines Kristallgitters wie in der klassischen Theorie nach Eigenschwingungen zu zerlegen. Jede einzelne Eigenschwingung ist in der früher ausführlich erörterten Weise als einfacher linearer Oszillator zu behandeln, und die Zusammenfassung sämtlicher ungekoppelter Oszillatoren zu einem einzigen System hat in der in Kap. 2, § 1, erläuterten Weise zu geschehen. Dasselbe wird auch dann gelten, wenn wir zum Grenzfall eines Systems von unendlich vielen Freiheitsgraden übergehen und etwa die Schwingungen eines zum Kontinuum idealisierten elastischen Körpers oder endlich eines elektromagnetischen Hohlraums betrachten.

Auch in der bisherigen Quantentheorie sind die Schwingungen eines elektromagnetischen Hohlraums oft Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Denn einerseits handelt es sich hier eben um das denkbar einfachste, nach den bisherigen Methoden zu behandelnde Problem des harmonischen Oszillators, andererseits weist das bekannte Ergebnis, daß die Energie einer Eigenschwingung ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ sein sollte, eine formale Ähnlichkeit mit den Ansätzen der Lichtquantentheorie auf, und man hoffte deshalb durch die Behandlung der Hohlraumstrahlung Einblick in das Wesen der Lichtquanten zu bekommen. Allerdings ist es von vornherein klar, daß der eben geschilderte Angriff auf das Problem der Lichtquanten von der wesentlichsten Seite dieses Problems, nämlich von dem Phänomen der Kopplung entfernter Atome keineswegs Rechenschaft geben kann. Denn dieses Problem geht über-

haupt nicht in unsere Fragestellung nach den Schwingungen eines Hohlraums ein. Trotzdem kann zwischen den Eigenschwingungen des Hohlraums und den einmal postulierten Lichtquanten eine so enge Zuordnung durchgeführt werden, daß jeder Statistik der Eigenschwingungen des Hohlraums auch eine bestimmte Statistik der Lichtquanten entspricht und umgekehrt.

Debye[1]) hat versucht, durch eine Verteilung individueller Lichtquanten auf die Eigenschwingungen des Hohlraums eine solche Statistik zu geben, und es gelang ihm, auf diese Weise die Plancksche Formel abzuleiten. Uns scheint jedoch eine solche Mischung wellentheoretischer und lichtquantenmäßiger Begriffe kaum dem Wesen des Problems zu entsprechen. Vielmehr glauben wir, daß es konsequent sei, die wellentheoretische Seite des Problems ganz von der Lichtquantentheorie zu trennen, also die wellentheoretische Statistik der Hohlraumstrahlung durchaus nach den allgemeinen, z. B. für quantentheoretische Atomsysteme geltenden statistischen Gesetzen zu behandeln. Die zugeordnete Lichtquantenstatistik ist dann, wie wir zeigen werden, die Bosesche Statistik[2]); dieses Ergebnis scheint nicht unnatürlich, da diese Statistik hier nichts mit der Annahme unabhängiger Lichtkorpuskeln zu tun hat, sondern als Übertragung der Statistik der Eigenschwingungen aufzufassen ist — was nur zeigt, daß eben die Annahme statistisch unabhängiger Lichtkorpuskeln nicht das Richtige treffen würde.

Für jede derartige Behandlung der Hohlraumstrahlung in der bisherigen Quantentheorie ergab sich aber die grundsätzliche Schwierigkeit, daß sie zwar zum Planckschen Strahlungsgesetz, nicht aber zum richtigen Mittelwert des Schwankungsquadrates der Energie in einem Teilvolumen führte. Es zeigt sich also, daß eine konsequente Behandlung der Eigenschwingungen eines mechanischen Systems oder eines elektromagnetischen Hohlraums nach der bisherigen Theorie zu den schwersten Widersprüchen führt. Wir hatten deshalb die Hoffnung, daß die veränderte Kinematik, die der hier versuchten Theorie zugrunde liegt, den richtigen Wert für die Interferenzschwankungen liefert, so daß die genannten Widersprüche fortfallen und sich eine konsequente Statistik der Hohlraumstrahlung als möglich erweist.

Die Zustände des Oszillatorensystems können gekennzeichnet werden durch „Quantenzahlen“ n_1, n_2, n_3, ... der einzelnen Oszillatoren, so daß

[1]) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 1427, 1910. Vgl. auch P. Ehrenfest, Phys. ZS. **7**, 528, 1906.

[2]) S. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

die Energien der einzelnen Zustände bis auf eine additive Konstante gegeben sind durch

$$E_n = h \cdot \sum_k \nu_k n_k \tag{36}$$

Die additive Konstante, die „Nullpunktsenergie", ist gleich

$$C = \tfrac{1}{2} h \sum_k \nu_k \tag{36'}$$

(sie wäre insbesondere im Grenzfall unendlich vieler Freiheitsgrade unendlich groß). Wir wollen die Größe E_n in (2), Kap. 4, weiterhin kurz als thermische Energie bezeichnen. Nach dem in Teil I Gesagten ist jedem der durch ein bestimmtes Wertesystem $n_1, n_2, n_3, \ldots$ gekennzeichneten Zustände des Systems das gleiche statistische Gewicht zuzuschreiben. Die Folgerungen, die sich hieraus ergeben, sind unmittelbar zu übersehen auf Grund der folgenden Bemerkung:

Pflanzen sich in einem s-dimensionalen isotropen Raumstück der Größe $V = l^s$ Wellen fort mit der Phasengeschwindigkeit v, so ist die Anzahl der Eigenschwingungen für den Frequenzbereich $d\nu$ gleich der Anzahl der „Zellen" im Bose-Einsteinschen Sinne für $d\nu$; und zwar gilt das für beliebige s, also auch etwa für schwingende Membranen oder Saiten. Denn wenn von Polarisationseigenschaften usw. abgesehen wird, so bestimmt sich die Anzahl der Eigenschwingungen für $d\nu$ durch Beantwortung der Frage, auf wieviele Weisen ganze positive Zahlen $m_1, \ldots m_s$ so gewählt werden können, daß das aus

$$\frac{2l}{v} \cdot \nu = \sqrt{m_1^2 + \cdots + m_s^2}$$

bestimmte ν in $d\nu$ fällt. Ist $K_s(a)$ das Volumen einer s-dimensionalen Kugel vom Radius a, so gibt es $\frac{V}{v^s} K_s(\nu)$ Eigenschwingungen einer Frequenz kleiner als ν. Andererseits ist die Anzahl der Zellen für $d\nu$ so zu bestimmen: Die Impulskomponenten $p_1, \ldots, p_s$ des Quants genügen der Gleichung

$$\frac{h\nu}{v} = \sqrt{p_1^2 + \cdots + p_s^2},$$

und die Größe der Zellen im $2s$-dimensionalen Phasenraum ist h^s. Daraus ersieht man, daß auch die Anzahl der zu Frequenzen kleiner als ν gehörigen Zellen gleich $\frac{V}{v^s} K_s(\nu)$ ist.

Es kann also, wie oben erwähnt, eine umkehrbar eindeutige Zuordnung der Zellen zu den Eigenschwingungen derart durchgeführt werden, daß die einzelnen Paare immer zum gleichen $d\nu$ gehören. Dabei kann

übrigens diese Zuordnung noch derart durchgeführt werden, daß auch die Richtungen einer Eigenschwingung und der Lichtquanten der zugeordneten Zelle in den gleichen infinitesimalen Winkelbereich fallen. Nach (36), Kap. 4, ist dann die Quantenzahl eines Oszillators der Anzahl der Quanten in der zugehörigen Zelle gleichzusetzen. Jede Statistik der Lichtquanten ergibt eine zugeordnete Statistik der Eigenschwingungen und umgekehrt. Man sieht, daß die oben gemachte Feststellung über die Gewichte der Zustände des Oszillatorensystems durch diese Zuordnung unmittelbar in die Grundannahme der Bose-Einsteinschen Statistik übergeht. Die gleichwahrscheinlichen Komplexionen sind dadurch definiert, daß angegeben wird, wieviele Quanten in jeder Zelle sitzen[1]).

Nach der Debyeschen Statistik ist die Anzahl der mit r Quanten behafteten Oszillatoren (bis auf einen nur von ν abhängigen Faktor) gleich

$$\frac{1}{r} \cdot e^{-r\frac{h\nu}{kT}}, \tag{37}$$

und das Plancksche Gesetz kommt durch

$$\sum_{r=1}^{\infty} e^{-r\frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

zustande; unbefriedigenderweise gilt übrigens (37), Kap. 4, nur für $r > 0$ und gibt nicht auch die Anzahl der mit Null Quanten behafteten Oszillatoren an. Nach der neuen Auffassung tritt an Stelle von (37), Kap. 4, nach Bose der Ausdruck[2])

$$\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) e^{-r\frac{h\nu}{kT}}, \tag{38}$$

der in der Sprache der Lichtquantentheorie die Anzahl der „r-fach besetzten Zellen“ gibt, und die Plancksche Formel folgt aus

$$\sum_{r=0}^{\infty} r\left(1 - e^{\frac{h\nu}{kT}}\right) e^{-r\frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

---

[1]) A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 3. Für die Beurteilung der Einsteinschen Hypothese, daß auch auf das ideale Gas diese Form der Statistik anzuwenden sei, können unsere Betrachtungen natürlich keinen neuen Gesichtspunkt ergeben.

[2]) Natürlich muß dieser Ausdruck auch beispielsweise für die elastischen Wellen in einem Kontinuum angenommen werden, wodurch eine gewisse Abänderung an einer von Schrödinger (Phys. ZS. **25**, 89, 1924) gegebenen Betrachtung über das thermische Gleichgewicht zwischen Licht- und Schallstrahlen nötig wird. Diese Abänderung ist leicht auszuführen in Analogie zum Wahrscheinlichkeitsansatz für den Comptoneffekt unter Annahme der Einsteinschen Gastheorie, wie er früher (P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 649, 1925) mitgeteilt wurde.

Die zugeordnete Lichtquantenstatistik zur Debyeschen Schwingungsstatistik wird durch die von Wolfke[1]) und Bothe[2]) entwickelte Theorie dargestellt. Allerdings sprechen diese Verfasser nicht von r-fach besetzten Zellen, sondern bezeichnen (37), Kap. 4, als Anzahl der „r-quantigen Lichtquantenmoleküle".

Die erwähnte Unzulänglichkeit der klassischen Wellentheorie tritt bekanntlich bei der Untersuchung der Energieschwankungen im Strahlungsfeld folgendermaßen zutage. Kommuniziert ein Volumen V mit einem sehr großen Volumen derart, daß die Wellen eines schmalen Bereichs $\nu, \nu + d\nu$ ungehindert von einem ins andere laufen können, während für alle anderen Wellen die Volumina getrennt bleiben, und ist E die Energie der Wellen mit der Frequenz ν in V, so kann das Schwankungsquadrat $\overline{\Delta^2} = \overline{(E - \bar{E})^2}$ nach Einstein durch eine Umkehrung des Boltzmannschen Prinzips berechnet werden. Ist $z_\nu d\nu$ die auf die Volumeneinheit bezogene Anzahl der Eigenschwingungen (Zellen) für $d\nu$, so daß

$$\bar{E} = \frac{z_\nu h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot v \tag{39}$$

gilt, so ergibt sich

$$\overline{\Delta^2} = h\nu \bar{E} + \frac{\bar{E}^2}{z_\nu V}. \tag{40}$$

Berechnet man jedoch die Energieschwankungen aus den Interferenzen im Wellenfeld, so ergibt die klassische Theorie, wie Lorentz[3]) ausführlich nachgerechnet hat, nur den zweiten Summanden in (40), Kap. 4. Dieser Widerspruch besteht natürlich ganz allgemein auch für die Wellen etwa in einem Kristallgitter oder einem elastischen Kontinuum. Sein Ursprung ist nach Ehrenfest[4]) darin zu suchen, daß in der Einsteinschen Überlegung Additivität der Entropien von V und dem großen Volumen vorausgesetzt wurde. Diese Additivität der Entropien besteht aber nach der klassischen Theorie der Eigenschwingungen nur im Gültigkeitsbereich des Rayleigh-Jeansschen Gesetzes. Eben das Nichtbestehen statistischer Unabhängigkeit der Teilvolumina im allgemeinen Falle ist ein so unnatürliches Ergebnis der bisherigen Theorie der Hohl-

[1]) M. Wolfke, Phys. ZS. **22**, 375, 1921.

[2]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 145, 1923; **23**, 214, 1924.

[3]) H. A. Lorentz, Les Théories Statistiques en Thermodynamique (Leipzig, 1916), S. 59.

[4]) P. Ehrenfest, Vortrag im Göttinger Seminar über Struktur der Materie, Sommer 1925. Der Inhalt dieses Vortrages ist uns bei unseren Überlegungen eine wertvolle Hilfe gewesen. Inzwischen veröffentlicht, ZS. f. Phys. **34**, 362, 1925.

raumstrahlung, daß man auf ein Versagen dieser Theorie schon beim einfachen Problem des harmonischen Oszillators schließen muß.

Wir wollen nun das Schwankungsquadrat $\overline{\Delta^2}$ aus den Interferenzen gemäß der Quantenmechanik berechnen. Zur Vermeidung rechnerischer Komplikationen, die das Wesen der Sache nicht berühren, beziehen wir uns auf den denkbar einfachsten Fall, nämlich eine eingespannte schwingende Saite. Es können übrigens alle wesentlichen Punkte der Rechnung ohne weiteres auf allgemeinere Fälle übertragen werden. Zunächst werde die klassische Behandlungsweise erläutert.

Die Länge der Saite sei l und $u(x, t)$ die seitliche Auslenkung. Bei Einführung der durch

$$u(x,t) = \sum_{k=1}^{\infty} q_k(t) \sin k \frac{\pi}{l} x, \tag{41}$$

oder

$$q_k(t) = \frac{2}{l} \int_0^l u(x,t) \sin k \frac{\pi}{l} x \,.\, dx \tag{41'}$$

gegebenen Fourierkoeffizienten $q_k(t)$ als Koordinaten geht die Energie der Saite in eine Quadratsumme über. Es wird nämlich bei geeigneter Wahl der Einheiten

$$H = \frac{1}{2} \int_0^l \left\{ u^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \right\} dx = \frac{l}{4} \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \dot{q}_k(t)^2 + \left(k \frac{\pi}{l}\right)^2 q_k(t)^2 \right\}. \tag{42}$$

Für die Energie E auf einem Abschnitt $(0, a)$ der Saite erhalten wir allgemeiner

$$E = \frac{1}{2} \int_0^a \sum_{j,k=1}^{\infty} \left\{ \dot{q}_j \dot{q}_k \sin j \frac{\pi}{l} x \sin k \frac{\pi}{l} x \right.$$
$$\left. + q_j q_k \, j \, k \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \cos j \frac{\pi}{l} \cos k \frac{\pi}{l} x \right\} dx. \tag{43}$$

Nehmen wir in (43), Kap. 4, nur die Glieder mit $j = k$, so erhalten wir unter der ausdrücklichen Voraussetzung, daß alle in Betracht kommenden Wellenlängen klein gegen a seien, gerade den Wert $\frac{a}{l} H$. Man sieht daraus: Die Differenz

$$\Delta = E - \overline{E},$$

worin der Querstrich die Mitteilung über die Phasen φ_k in

$$q_k = a_k \cos(\omega_k t + \varphi_k); \quad \omega_k = k \frac{\pi}{l} \tag{44}$$

bedeutet, geht aus (43), Kap. 4, hervor, indem die Summanden mit $j = k$ ausgelassen werden. Dieses Phasenmittel ist mit dem Zeitmittel identisch. Man erhält dann durch Ausführung der Integration

$$\Delta = \frac{1}{4} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{\infty} \left\{ \dot{q}_j \dot{q}_k K_{jk} + j k q_j q_k \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 K'_{jk} \right\} \tag{45}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} K_{jk} &= \frac{\sin (j-k)\frac{\pi}{l} a}{(j-k)\frac{\pi}{l}} - \frac{\sin (j+k)\frac{\pi}{l} a}{(j+k)\frac{\pi}{l}} \\ &= \frac{\sin (\omega_j - \omega_k) a}{\omega_j - \omega_k} - \frac{\sin (\omega_j + \omega_k) a}{\omega_j + \omega_k}, \\ K'_{jk} &= \frac{\sin (j-k)\frac{\pi}{l} a}{(j-k)\frac{\pi}{l}} + \frac{\sin (j+k)\frac{\pi}{l} a}{(j+k)\frac{\pi}{l}} \\ &= \frac{\sin (\omega_j - \omega_k) a}{\omega_j - \omega_k} + \frac{\sin (\omega_j + \omega_k) a}{\omega_j + \omega_k}. \end{aligned}\right\} \tag{45'}$$

Das Quadrat $\overline{\Delta^2}$ soll in Rücksicht auf die spätere quantenmechanische Rechnung ausführlich angeschrieben werden. Es ist

$$\Delta^2 = (\Delta_1 + \Delta_2)^2 = \Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2 \Delta_1 \tag{46}$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta_1^2 + \Delta_2^2 = \frac{1}{16} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{\infty} \sum_{\substack{\iota,\varkappa=1 \\ \iota \neq \varkappa}}^{\infty} \Big\{ & \dot{q}_j \dot{q}_k \dot{q}_\iota \dot{q}_\varkappa K_{jk} K_{\iota\varkappa} \\ & + j k \iota \varkappa \left(\frac{\pi}{l}\right)^4 q_j q_k q_\iota q_k K'_{jk} K'_{\iota k}; \end{aligned} \tag{46'}$$

$$\begin{aligned} \Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2 \Delta_1 = \frac{1}{16} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{\infty} \sum_{\substack{\iota,\varkappa=1 \\ \iota \neq \varkappa}}^{\infty} \left(\frac{\pi}{l}\right)^2 \Big\{ & j k q_j q_k \dot{q}_\iota \dot{q}_\varkappa K'_{jk} K_{\iota\varkappa} \\ & + \iota \varkappa \dot{q}_j \dot{q}_k q_\iota q_\varkappa K_{jk} K'_{\iota\varkappa} \Big\}. \end{aligned} \tag{46''}$$

Aus (44), Kap. 4, folgt $\overline{\Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2 \Delta_1} = 0$ und

$$\overline{\Delta^2} = \overline{\Delta_1^2} + \overline{\Delta_2^2} = \frac{1}{8} \sum_{j,k=1}^{\infty} \left\{ \bar{\dot{q}}_j^2 \bar{q}_k^2 K_{jk}^2 + j^2 k^2 \left(\frac{\pi}{l}\right)^4 \bar{q}_j^2 \bar{q}_k^2 K_{jk}^{\prime 2} \right\}. \tag{47}$$

Lassen wir nun die Seitenlänge l sehr groß werden, so rücken die ω_k nach (44), Kap. 4, immer enger zusammen, so daß die Summe (47) in ein Integral übergeht:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{\Delta_1^2} + \overline{\Delta_2^2} = \frac{1}{8} \int_0^\infty \int_0^\infty d\omega_j \, d\omega_k \frac{l^2}{\pi^2} \left\{ \bar{\dot{q}}_j^2 \bar{q}_k^2 K_{jk}^2 + j^2 k^2 \left(\frac{\pi}{l}\right)^4 \bar{q}_j^2 \bar{q}_k^2 K_{jk}^{\prime 2} \right\}. \tag{47'}$$

Endlich nehmen wir auch das „Volum“ a als sehr groß an und machen Gebrauch von der Beziehung

$$\lim_{a\to\infty}\frac{1}{a}\int_{-\Omega}^{\Omega'}\frac{\sin^2\omega a}{\omega^2}f(\omega)\,d\omega=\pi f(0)\quad\text{für}\quad\Omega,\Omega'>0. \tag{48}$$

Man sieht dann, daß nur die ersten Summanden $\frac{\sin(\omega_j-\omega_k)a}{\omega_j-\omega_k}$ in (45) einen in Betracht kommenden Beitrag liefern; und zwar ergibt sich in (47′):

$$\overline{\mathcal{A}^2}=\frac{al}{8\pi}\int_0^\infty d\omega\,\{(\dot{\overline{q}}_\omega^2)^2+(\omega^2\overline{q}_\omega^2)^2\}. \tag{49}$$

Andererseits wird die mittlere Energie im Volumen a nach (42), Kap. 4, gleich

$$\overline{E}=\frac{a}{l}\cdot\frac{l}{4}\cdot\int_0^\infty d\omega\,\frac{l}{\pi}\cdot\{\dot{\overline{q}}_\omega^2+\omega^2\overline{q}_\omega^2\}=\frac{al}{4\pi}\int_0^\infty d\omega\,\{\dot{\overline{q}}_\omega^2+\omega^2\overline{q}_\omega^2\}. \tag{50}$$

Dabei gilt

$$\dot{\overline{q}}_\omega^2=\omega^2\overline{q}_\omega^2, \tag{51}$$

eine Beziehung, die — woran gleich hier erinnert sei — nach Kap. 1 auch in der Quantenmechanik gültig bleibt. Um zu den in (39), (40), Kap. 4, gebrauchten Größen $\overline{\mathcal{A}^2}$, $\overline{E}$ überzugehen, haben wir in (49), (50), Kap. 4 nur die auf $d\nu=\frac{d\omega}{2\pi}$ bezüglichen Anteile zu entnehmen und diese durch $d\nu$ zu dividieren. Dann ergibt sich mit $v=a$:

$$\overline{\mathcal{A}^2}=\frac{\overline{E^2}}{2v} \tag{52}$$

Aus (44), Kap. 4, entnimmt man, daß in unserem Falle $z_r=2$ ist; denn es wird

$$d\omega_k=2\pi\,d\nu_k=\frac{\pi}{l}\,dk.$$

Daher gibt also (52), Kap. 4, in der Tat gerade das zweite Glied in (40), Kap. 4.

Beim Übergang zur Quantenmechanik sind (41), (41′), (42), (43), Kap. 4, als Matrizengleichungen für u, H, q, E aufzufassen. Dabei bleibt jedoch x eine Zahl; denn betrachten wir statt der kontinuierlichen Saite eine elastische Punktreihe, so bedeutet x die (mit der Gitterkonstanten multiplizierte) Nummer jeweils eines bestimmten Punktes.

Die Matrix q_k hat $2f$ Dimensionen, wenn f die Anzahl der Eigenschwingungen ist; bei der elastischen Saite also unendlich viele. Die Komponenten $q_k(n\,m)$ von q_k verschwinden sämtlich, außer denen mit

$$\left.\begin{aligned} n_j - m_j &= 0 \text{ für } j \neq k, \\ n_k - m_k &= \pm 1. \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

Das Phasenmittel einer Matrix ist diejenige Diagonalmatrix, die mit der Diagonale der betreffenden Matrix übereinstimmt. Aus (53), Kap. 4, können zum Teil ähnliche Folgerungen gezogen werden, wie aus (44), Kap. 4. Die Überlegungen, die früher zu (46), 46′), (46″) führten, bleiben für die Quantenmechanik erhalten. Auch gelten für die Diagonalmatrix $\overline{A_1^2 + A_2^2}$ die Formeln (47), (47′), Kap. 4, mit Matrizen q_k und endlich wird entsprechend (52), Kap. 4, wenn wir die zu einem bestimmten ν gehörigen Teile von $\overline{A^2}$ als $\overline{A^2}$ bezeichnen:

$$\overline{A_1^2 + A_2^2} = \frac{\overline{E}^{*2}}{2\nu}. \tag{52′}$$

Darin ist gemäß (49), (50), (51), Kap. 4, E^* nicht mehr die mittlere thermische Energie, sondern die Summe von dieser und der Nullpunktsenergie; nach den elementaren Oszillatorformeln ist

$$\begin{aligned} \overline{E^*} &= h\nu \cdot \nu + \overline{E}, \\ \overline{A_1^2 + A_2^2} &= \frac{1}{2}(h\nu)^2 \nu + h\nu\,\overline{E} + \frac{\overline{E^2}}{2\nu}; \end{aligned} \tag{54}$$

denn die Nullpunktsenergie für $d\nu$ wird gleich

$$\frac{\nu}{l} \cdot \frac{h\nu}{2} \cdot l z_\nu d\nu = h\nu \,.\, V d\nu.$$

Wir haben nun noch $A_1 A_2 + A_2 A_1$ zu betrachten. Indem wir diese Größe ganz entsprechend behandeln wie $\overline{A_1^2 + A_2^2}$, erhalten wir entsprechend zu (49), Kap. 4, den Ausdruck

$$\overline{A_1 A_2 + A_2 A_1} = \frac{a l^3}{8\pi} \int_0^\infty d\omega \,.\, \omega^2 \{(q_\omega \dot{q}_\omega)^2 + (\dot{q}_\omega q_\omega)^2\}.$$

Nach den Vertauschungsregeln wird nun aber, da zufolge (42), Kap. 4, die Größe $l/2$ als „Masse“ der Resonatoren anzusehen ist:

$$-q_j \dot{q}_j (n\,n) = \dot{q}_j q_j (n\,n) = \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{l} \cdot \frac{h}{2\pi i} = \frac{h}{2 l \pi i}.$$

Folglich wird der zu $d\nu$ gehörige Anteil $\overline{A_1 A_2 + A_2 A_1}$ von $\overline{A_1 A_2 + A_2 A_1}$ nach Division durch $d\nu$ gleich

$$\overline{A_1 A_2 + A_2 A_1} = -\tfrac{1}{2}(h\nu)^2 V,$$

und mit (54) folgt in der Tat

$$\overline{\mathcal{J}^2} = h\nu\,\overline{E} + \frac{\overline{E^2}}{z_v V} \tag{55}$$

in Übereinstimmung mit (40), Kap. 4.

Wenn man bedenkt, daß die hier behandelte Frage doch ziemlich weit entfernt liegt von den Problemen, aus deren Untersuchung die Quantenmechanik erwachsen ist, so wird man das mit (55), Kap. 4, erzielte Ergebnis als besonders ermutigend für den weiteren Ausbau der Theorie betrachten.

Man würde nach dem oben erwähnten Ergebnis von Ehrenfest die interferenzmäßige Berechnung der Schwankungen ersparen können — und zugleich die Gewißheit gewinnen, daß auch bei anderen, ähnlichen Fragestellungen keine Widersprüche möglich sind —, wenn man unmittelbar die Additivität der Entropien der Teilvolumina in der Quantenmechanik der Wellenfelder nachweisen könnte. Daß die Additivität wirklich allgemein besteht, möchten wir nach unserem obigen Ergebnis vermuten.

Die Gründe für das Auftreten des von der klassischen Theorie nicht gelieferten Gliedes in (55), Kap. 4, sind offenbar mit den Gründen für das Auftreten der Nullpunktsenergie eng verwandt. In beiden Fällen liegt der wesentliche Unterschied der hier versuchten Theorie von der bisherigen nicht in einer Verschiedenheit der mechanischen Gesetze, sondern in der für diese Theorie charakteristischen Kinematik. Man könnte sogar in der Formel (55), Kap. 4, in die ja gar keine mechanischen Prinzipien eingehen, eines der anschaulichsten Beispiele für die Verschiedenheit der quantentheoretischen Kinematik von der bisherigen erblicken.

Wenn sich die hier versuchte Quantenmechanik als schon in wesentlichen Zügen richtig erweisen sollte, so wäre wohl ganz allgemein als der wichtigste Fortschritt gegenüber der bisherigen Theorie eben dies zu bezeichnen: daß in dieser Theorie Kinematik und Mechanik wieder in eine so enge Verbindung gebracht sind, wie etwa Kinematik und Mechanik in der klassischen Theorie, und daß die fundamentalen neuen Gesichtspunkte, welche aus den Grundpostulaten der Quantentheorie für die mechanischen Begriffe und die Begriffe von Raum und Zeit folgen, in der Kinematik ebenso wie in der Mechanik und in der Verbindung von Kinematik und Mechanik einen adäquaten Ausdruck finden.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Ionensymmetrie im Kristallgitter.

Von **W. Ehrenberg** in Berlin-Dahlem.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1925.)

Es wird ein Versuch zur Auffindung einer Höchstsymmetrie der Ionen im Steinsalzgitter beschrieben. Diese Symmetrie ist höher als die kristallographisch geforderte.

Die kristallographische Strukturtheorie verlangt für jeden in einem bestimmten Kristall liegenden Punkt eine Mindestsymmetrie, welche durch die Deckoperationen der vorliegenden Raumgruppe bedingt ist; z. B. müssen die Kohlenstoffatome im Diamant (Raumgruppe T_d^5) nach der Gesamtsymmetrie des Kristalls sowie nach ihrer Lage zu den Symmetrieelementen der Basiszelle die Mindestsymmetrie T besitzen, während die Na- oder Cl-Ionen im Steinsalz beim Vorliegen holoedrischer Gesamtsymmetrie (Raumgruppe O_h^5) eine mindeste Eigensymmetrie O_h haben müssen. Im Falle des Diamants ist man auch in der Lage, zu sagen, daß die Eigensymmetrie der C-Atome nicht höher ist als die von der Strukturtheorie geforderte, weil die Reflexion (222), deren Auftreten in der vorhandenen Raumgruppe bei punktförmigen Beugungszentren verboten wäre, mit deutlicher Intensität auftritt. Die Tatsache, daß die Atome nicht wie Punkte, sondern wie ausgedehnte Gebilde beugen, gestattet also hier auch den Schluß auf die Höchstsymmetrie des C-Atoms im Diamantgitter zu ziehen[1]).

In der Würfelfläche des Steinsalzes läßt die kristallographische Mindestsymmetrie eine Verschiedenheit der Richtungen der Würfelkanten und der Flächendiagonale zu. Für das sichtbare Licht konnte H. A. Lorentz die von der Atomanordnung herrührende Anisotropie nachweisen[2]). Im Falle einer Anisotropie des Atoms selbst, also bei Vorhandensein der Symmetrie O_h, könnte man eine verschiedene Intensität der Röntgenstrahlenreflexion erwarten, je nachdem der elektrische Vektor in der einen oder anderen Richtung liegt, während der Vektor senkrecht zur betrachteten Fläche keinen Beitrag zum Unterschied geben könnte. Es wurde deshalb linear polarisiertes, monochromatisches Röntgenlicht so reflektiert, daß der elektrische Vektor die Richtung der Würfelkanten

[1]) Vgl. P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 177. Berlin 1923.

[2]) Proceedings Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam **24**, 333. 1922, Nr. 6/7.

hatte, und die Intensität ioniometrisch gemessen, dann der Kristall um 45° gedreht und wiederum die Reflexionsintensität bestimmt. Um etwaige Kristallfehler oder beim Drehen etwa veränderte Neigung zu eliminieren, wurde beide Male der Kristall durch den ganzen Bereich der Reflexion

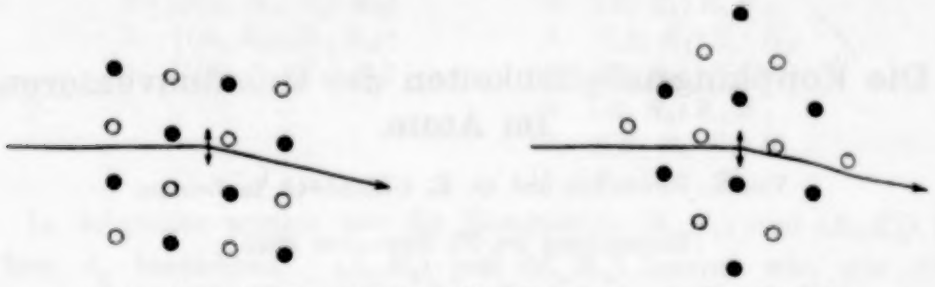


Fig. 1. Lagen der reflektierenden Netzebenen in den Strahlen und dem elektrischen Vektor (perspektivisch).

langsam durchgedreht und die Gesamtintensität gemessen, ferner der Kristall mehrmals neu justiert. Die Intensitäten waren bei einer Meßgenauigkeit von etwa 1 Proz. gleich. Die wahre Symmetrie der Ionen übertrifft also die geforderte Mindestsymmetrie.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.

Die Kopplungsmöglichkeiten der Quantenvektoren im Atom.

Von **S. Goudsmit** und **G. E. Uhlenbeck** in Leiden.

(Eingegangen am 27. November 1925.)

An einem einfachen Beispiel werden formell die verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten der Landéschen Quantenvektoren untersucht. Die g-Formeln werden berechnet. Das Verzweigungsprinzip bekommt eine einfache Interpretation.

§ 1. Bezeichnungen. Im Anschluß an Pauli[1]) kann man jedem Elektron in einem Atom die Quantenvektoren R und K zuordnen[2]). Im ganzen Atom setzen sich im allgemeinen die R der Elektronen zusammen zu einer Resultante, welche wir $\overline{R}$ nennen werden, während die K zusammen die Resultante $\overline{K}$ bilden[3]). Die totale Resultante von allen R und K, also die Resultante von $\overline{R}$ und $\overline{K}$, bezeichnen wir mit $\overline{J}$.

Es können aber beim Aufbau des Atoms noch andere Möglichkeiten auftreten, wovon wir einige in dieser Arbeit besprechen werden.

Wir denken uns der Einfachheit halber ein Ion, das die Quantenvektoren R_1 und K_1[4]) trägt, und fügen ein Elektron mit den Vektoren R_2 und K_2[5]) hinzu. Das ganze Atom denken wir uns in einem äußeren Magnetfelde.

Die Vektoren R_1, K_1, R_2 und K_2 können nun auf viele verschiedene Weisen miteinander gekoppelt sein. Wenn zwei dieser Vektoren gekoppelt sind und also eine Resultante bilden, werden wir sie in der folgenden Liste zwischen ( ) setzen. Für die Kopplung dieser Resultante mit einem dritten Vektor oder einer anderen Resultante werden wir { } und schließlich noch [ ] benutzen.

---

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

[2]) S. Goudsmit, ebenda **32**, 794, 1925; W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925; F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.

[3]) In anderen Publikationen wird $\overline{K}$ oft mit l oder L bezeichnet.

[4]) Vgl. S. 622.

[5]) Wir wählen die Hauptquantenzahl n des Elektrons so, daß wir die Paulischen Grundtermbeschränkungen nicht zu berücksichtigen brauchen.

Solange man über die Bedeutung von R und K nichts sicheres weiß, sollte man eigentlich alle möglichen Kopplungen betrachten. Wir werden uns jedoch nur auf die folgenden beschränken:

1. $\{(R_1 K_1)(R_2 K_2)\}$
2. $[\{(R_1 K_1) R_2\} K_2]$
3. $\{(R_1 R_2)(K_1 K_2)\}$
4. $[\{(R_1 R_2) K_1\} K_2]$
5. $(R_1 K_1)(R_2 K_2)$
6. $(R_1 K_1) R_2 K_2$
7. $\{(R_1 K_1) R_2\} K_2$
8. $(R_1 R_2)(K_1 K_2)$
9. $(R_1 R_2) K_1 K_2$
10. $\{(R_1 R_2) K_1\} K_2$
11. $R_1 R_2 K_1 K_2$

Im folgenden werden wir die Resultanten $(R_1 K_1)$ und $(R_2 K_2)$ mit J_1 bzw. J_2 bezeichnen. $(R_1 R_2)$ und $(K_1 K_2)$ nennen wir, wie oben schon angegeben ist, $\bar{R}$ und $\bar{K}$. Weiter bezeichnen wir die Resultante $\{(R_1 K_1) R_2\}$ oder $\{J_1 R_2\}$ mit R' und $\{(R_1 R_2) K_1\}$ oder $(\bar{R} K_1)$ mit R''.

Unter $g(J_1)$, $g(\bar{J})$ usw. verstehen wir den Landéschen Aufspaltungsfaktor g, welcher zum Vektor J_1 bzw. $\bar{J}$ usw. gehört.

Wir werden hauptsächlich die g-Werte für die verschiedenen Fälle betrachten, es wird aber prinzipiell nicht schwierig sein, z. B. auch die Kronigschen Intensitätsformeln[1]) und die Landésche Intervallregel auf diese Fälle auszudehnen.

Alle Vektoren sind in der Landéschen Normierung angegeben, d. h. wenn ein Vektor Z aus den Vektoren X und Y zusammengesetzt ist, so sind seine Werte beschränkt durch die Formel

$$|X - Y| + \tfrac{1}{2} \leq Z \leq X + Y - \tfrac{1}{2}.$$

Der Aufspaltungsfaktor $g(Z)$ berechnet sich dann nach der Formel[2]):

$$g(Z) = \frac{Z^2 - \frac{1}{4} + X^2 - Y^2}{2(Z^2 - \frac{1}{4})} g(X) + \frac{Z^2 - \frac{1}{4} - X^2 + Y^2}{2(Z^2 - \frac{1}{4})} g(Y).$$

In unseren Betrachtungen nehmen wir als gegeben an die Werte von R_1, K_1, R_2, K_2 und weiter, daß

$$g(R_1) = g(R_2) = 2$$

und

$$g(K_1) = g(K_2) = 1.$$

§ 2. Die verschiedenen Fälle.

1. $\{(R_1 K_1)(R_2 K_2)\} = (J_1 J_2)$.

Das $J_1 = (R_1 K_1)$ des Ions bildet mit dem $J_2 = (R_2 K_2)$ des Elektrons die totale Resultante $\bar{J}$. Dies bedeutet, daß die Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron so klein ist, daß hierdurch die Kopplungen von R_1

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, und **33**, 261, 1925.

[2]) E. Back und A. Landé. Zeemaneffekt und Multiplettstruktur, § 9.

mit K_1 und von R_2 mit K_2 nicht zerstört werden. Das äußere Feld ist schwach, da J_1 und J_2 noch gekoppelt sind.

Die g-Werte berechnen sich für diesen Fall aus den folgenden Formeln:

$$g(\bar{J}) = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + J_1^2 - J_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(J_1) + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} - J_1^2 + J_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(J_2),$$

worin:

$$g(J_1) = \frac{J_1^2 - \frac{1}{4} + R_1^2 - K_1^2}{2(J_1^2 - \frac{1}{4})} g(R_1) + \frac{J_1^2 - \frac{1}{4} - R_1^2 + K_1^2}{2(J_1^2 - \frac{1}{4})} g(K_1)$$

$$= 1 + \frac{J_1^2 - \frac{1}{4} + R_1^2 - K_1^2}{2(J_1^2 - \frac{1}{4})}$$

ebenso:

$$g(J_2) = 1 + \frac{J_2^2 - \frac{1}{4} + R_2^2 - K_2^2}{2(J_2^2 - \frac{1}{4})}.$$

Diese g-Werte sind von einem von uns schon früher veröffentlicht [1]).

2. $[\{(R_1 K_1) R_2\} K_2] = \{(J_1 R_2) K_2\} = (R' K_2)$.

In diesem Falle hat die Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron die Kopplung zwischen R_2 und K_2 des Elektrons durchbrochen, während R_1 und K_1 des Ions noch gekoppelt sind. Das R_2 des Elektrons ist mit dem J_1 des Ions zu einer Resultante R' gekoppelt. Die totale Resultante $\bar{J}$ ist jetzt aus R' und K_2 des Elektrons zusammengesetzt und durchläuft also die Werte:

$$|R' - K_2| + \tfrac{1}{2} \leq \bar{J} \leq R' + K_2 - \tfrac{1}{2}.$$

Das äußere Feld ist wieder schwach.

Das Verzweigungsprinzip von Landé und Heisenberg [2]) bekommt jetzt eine einfache Bedeutung, denn R' hat die Werte

$$|J_1 - R_2| + \tfrac{1}{2} \leq R' \leq J_1 + R_2 - \tfrac{1}{2},$$

und da für ein Elektron $R_2 = 1$, ist also

$$R' = J_1 \pm \tfrac{1}{2},$$

d. h. die R'-Werte des Atoms sind um $\frac{1}{2}$ größer und kleiner als die J_1-Werte des Ions.

Wie wir sehen werden, liefert dieser Fall für Neon die bekannte Beschreibung des Spektrums als eines Einfach-Triplett-Triplett-Quintett-Systems [3]).

---

[1]) S. Goudsmit, Naturw. **13**, 1090, 1925; Physica **5**, 419, 1925.
[2]) A. Landé und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924.
[3]) A. Landé, ebenda **17**, 292, 1923.

Die g-Werte findet man aus den Formeln:

$$g(\bar{J}) = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + R'^2 - K_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(R') + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} - R'^2 + K_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} \cdot 1,$$

worin:

$$g(R') = \frac{R'^2 - \frac{1}{4} + J_1^2 - R_2^2}{2(R'^2 - \frac{1}{4})} g(J_1) + \frac{R'^2 - \frac{1}{4} - J_1^2 + R_2^2}{2(R'^2 - \frac{1}{4})} \cdot 2$$

und $g(J_1)$ wie oben.

Für Neon liefern diese Formeln die von Hund[1]) auf andere Weise berechneten g-Werte.

3. $\{(R_1 R_2)(K_1 K_2)\} = (\bar{R}\,\bar{K})$

Die Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron ist groß, R_1 ist mit R_2 und K_1 mit K_2 gekoppelt. Das ganze Symbol ist eingeklammert, also ist das äußere Feld wieder schwach. Dies ist der bekannteste Fall, es liefert die sogenannten „normalen" Multipletts. Für diesen Fall gelten auch die Kronigschen Intensitätsformeln. Fast alle bis jetzt analysierten Spektren zeigen den hier zugehörigen Typus.

Als g-Formel ergibt sich:

$$g(\bar{J}) = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + \bar{R}^2 - \bar{K}^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(\bar{R}) + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} - \bar{R}^2 + \bar{K}^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(\bar{K}),$$

worin:

$$g(\bar{R}) = \frac{\bar{R}^2 - \frac{1}{4} + R_1^2 - R_2^2}{2(\bar{R}^2 - \frac{1}{4})} \cdot 2 + \frac{\bar{R}^2 - \frac{1}{4} - R_1^2 + R_2^2}{2(\bar{R}^2 - \frac{1}{4})} \cdot 2 = 2,$$

ebenso:

$$g(\bar{K}) = 1.$$

Also bekommt man in diesem Falle einfach die Landésche Formel

$$g(\bar{J}) = 1 + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + \bar{R}^2 - \bar{K}^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})}.$$

4. $[\{(R_1 R_2) K_1\} K_2] = \{(\bar{R} K_1) K_2\} = (R'' K_2)$.

Jetzt ist K_1 mit $\bar{R}$ gekoppelt und bildet die Resultante R''. Wieder ist das äußere Feld schwach. Dieser Fall zeigt Ähnlichkeit mit dem unter 2. Auch hier findet man für Neon die Darstellung dieses Spektrums als eines Einfach-Triplett-Triplett-Quintettsystems. Die g-Formel liefert aber jetzt die Werte, welche auf ganz andere Weise schon früher von Landé[2]) berechnet sind.

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 308, 1925.

[2]) A. Landé, Ann. d. Phys. **76**, 273, 1925.

Als g-Formel findet man:

$$g(\bar{J}) = \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} + R''^2 - K_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} g(R'') + \frac{\bar{J}^2 - \frac{1}{4} - R''^2 + K_2^2}{2(\bar{J}^2 - \frac{1}{4})} \cdot 1,$$

worin:

$$g(R'') = \frac{R''^2 - \frac{1}{4} + \bar{R}^2 - K_1^2}{2(R''^2 - \frac{1}{4})} \cdot 2 + \frac{R''^2 - \frac{1}{4} - \bar{R}^2 + K_1^2}{2(R''^2 - \frac{1}{4})} \cdot 1.$$

5. bis 11. Die übrigen Fälle entstehen aus den vorhergehenden dadurch, daß das äußere Feld anwächst und allmählig die Kopplungen zerstört. Die nicht mehr gekoppelten Vektoren stellen sich unabhängig voneinander in das äußere Feld ein, man bekommt also einen Paschen-Backeffekt. Wir brauchen hier nur ein Beispiel zu besprechen und wählen hierfür:

6. $(R_1 K_1) R_2 K_2 = J_1 R_2 K_2$.

Die drei Vektoren J_1, R_2 und K_2 haben auf die Feldrichtung die Projektionen $m(J_1)$, $m(R_2)$ und $m(K_2)$. Die magnetische Energieänderung ist dann

$$m\, g_{\text{stark}} = m(J_1) \cdot g(J_1) + m(R_2) \cdot 2 + m(K_2) \cdot 1,$$

und die totale Projektion ist

$$m = m(J_1) + m(R_2) + m(K_2).$$

Dies ist gerade der Fall, welchen Pauli[1]) beim Neon betrachtet hat.

Bei gegebenen Werten von R_1, K_1, R_2, K_2 geben alle Schemata mit und ohne äußeres Magnetfeld dieselbe Anzahl von Zuständen und dieselben Werte des Totalvektors $\bar{J}$. Wenn man nur auf diese achtet, kann man also zur Beschreibung jedes Spektrums alle vier Schemata gebrauchen. Diesem Umstand verdankt gerade das Verzweigungsprinzip seine allgemeine Gültigkeit, obwohl es eigentlich nur innerhalb des zweiten Schemas gilt.

Auch die Summen der g-Werte der Terme, welche bei gegebenen R_1, K_1, R_2, K_2 dasselbe $\bar{J}$ haben, sind in allen vier Schemata die gleichen.

Welches Schema für bestimmte Spektralterme das richtige ist, müssen uns dann die quantitativen Ergebnisse, wie g-Werte, Intensitäten und Intervallverhältnisse lehren.

Auch wird es vorkommen können, daß keines der Schemata genau gilt, denn ebensogut wie es ein Übergangsgebiet zwischen dem gewöhnlichen anomalen Zeemaneffekt und dem Paschen-Backeffekt gibt,

[1]) Veröffentlicht bei F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 296, 1925.

wird es auch Übergänge zwischen den verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten geben.

Man beachte weiter, daß wir der Einfachheit halber für das Ion in unseren Überlegungen das dritte Schema als gültig angenommen haben. Die Vektoren R_1 und K_1 sind also eigentlich die $\bar{R}$ und $\bar{K}$ des Ions.

Wir werden im folgenden einige Anwendungen besprechen.

§ 3. Die Spektren erster Stufe. Man bekommt ein Spektrum erster Stufe, wenn der Zustand des Ions, worauf sich das Spektrum aufbaut, einfach ist. Das ist der Fall, wenn $R_1 = \frac{1}{2}$ oder $K_1 = \frac{1}{2}$, also wenn der betreffende Term des Ions zu einem Einfachsystem gehört oder ein S-Term ist. Bei den bis jetzt bekannten Spektren erster Stufe ist immer das letztere der Fall.

Diese Zustände haben noch eine besondere Eigenschaft; ihre magnetische Aufspaltung ist in einem schwachen Felde (R_1 und K_1 gekoppelt) genau dieselbe wie in einem starken Felde (R_1 und K_1 unabhängig).

Nehmen wir als Beispiel die Spektren der Erdalkalien. Das Ion ist alkaliähnlich und befindet sich im Grundzustand, also

$$R_1 = 1, \qquad K_1 = \tfrac{1}{2}.$$

Wir fügen als Beispiel ein p-Elektron hinzu:

$$R_2 = 1, \qquad K_2 = \tfrac{1}{2}.$$

1. Wenden wir an

$$\{(R_1 K_1)(R_2 K_2)\} = (J_1 J_2),$$

so finden wir:

$$|R_1 - K_1| + \tfrac{1}{2} \leq J_1 \leq R_1 + K_1 - \tfrac{1}{2}, \quad \text{also} \quad J_1 = 1$$
$$|R_2 - K_2| + \tfrac{1}{2} \leq J_2 \leq R_2 + K_2 - \tfrac{1}{2}, \quad \text{also} \quad J_2 = 2 \text{ und } 1.$$

Weiter gilt:

$$|J_1 - J_2| + \tfrac{1}{2} \leq \bar{J} \leq J_1 + J_2 - \tfrac{1}{2}, \quad \text{also} \quad \bar{J} = 2\tfrac{1}{2},\ 1\tfrac{1}{2},\ 1\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}.$$

Dies sind in der Tat die J-Werte der Erdalkali-p-Terme. Für die zugehörigen g-Werte findet man aber

$$g(2\tfrac{1}{2}) = \tfrac{3}{2}, \quad g(1\tfrac{1}{2}) = \tfrac{7}{6}, \quad g(1\tfrac{1}{2}) = \tfrac{8}{6}, \quad g(\tfrac{1}{2}) = \tfrac{0}{0}.$$

Die Werte $g(2\frac{1}{2})$ und $g(\frac{1}{2})$ stimmen mit der Erfahrung überein, von den beiden Werten $g(1\frac{1}{2})$ stimmt aber nur die Summe, beobachtet ist immer

$$g(1\tfrac{1}{2}) = \tfrac{3}{2}\,(^3P_1) \quad \text{und} \quad g(1\tfrac{1}{2}) = 1\,(^1P_1).$$

2. Versuchen wir jetzt

$$[\{(R_1 K_1) R_2\} K_2] = \{(J_1 R_2) K_2\} = (R' K_2).$$

Für R' finden wir die Werte:

$$|J_1 - R_2| + \tfrac{1}{2} \leq R' \leq J_1 + R_2 - \tfrac{1}{2}, \quad \text{also} \quad R' = \tfrac{3}{2} \text{ und } \tfrac{1}{2}.$$

Dies liefert also richtig den Aufbau des Erdalkalispektrums aus einem Triplett und einem Einfachsystem und liefert daher auch die richtigen Intensitäten und Intervallverhältnisse. Die g-Werte stimmen aber wieder mit der Erfahrung überein.

3. Das Symbol

$$\{(R_1 R_2)(K_1 K_2)\} = (\bar{R}\bar{K})$$

ist schon mehrfach an anderen Stellen [1]) behandelt worden. Es liefert außer der richtigen Einteilung in ein Triplett- und ein Einfachsystem die richtigen Intensitäten, Intervalle und auch die richtigen g-Werte.

4. Der vierte Fall

$$[\{(R_1 R_2) K_1\} K_2]$$

liefert für diese Spektren erster Stufe, für welche $K_1 = \frac{1}{2}$, Resultate, welche mit dem Vorhergehenden vollkommen identisch sind.

§ 4. Das Neonspektrum. Die Terme dieses Spektrums, wovon bis jetzt die g-Werte [2]) bekannt sind, scheinen gerade solch einen der oben genannten Zwischenfälle zu bilden. Die g-Werte nähern sich teilweise den aus einem und teilweise den aus einem anderen Schema be-

$\bar{J}$	Schema 1		Schema 3	Schemata 2 u. 4		g-Werte					Paschen
	J_1	J_2		K_2	R' u. R''	Schema 1	Schema 2	Schema 3	Schema 4	Beob.	
1	1	1	$^3P_0$	1	1	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	s_3
1	1	1	$^3P_1$	1	1	1,33	1,33	1,50	1,50	1,46	s_4
1	2	1	$^1P_1$	1	1	1,17	1,17	1,00	1,00	1,03	s_2
2	2	1	$^3P_2$	1	1	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	s_5
1	1	1	$^3P_0$	2	2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	p_3
1	1	2	$^3P_1$	2	2	1,50	1,17	1,50	1,00	1,34	p_2
1	1	1	$^3D_1$	2	1	0,67	1,00	0,50	1,00	0,67	p_7
1	2	2	$^3D_2$	2	2	1,17	1,17	1,17	1,00	1,23	p_6
2	2	2	$^1S_0$	2	2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	p_1
2	2	2	$^1P_1$	2	2	1,33	1,08	1,00	1,25	1,00	p_5
2	1	2	$^3S_1$	2	2	1,50	1,75	2,00	1,75	1,98	p_{10}
2	2	2	$^3P_2$	2	2	1,33	1,42	1,50	1,42	1,30	p_4
2	1	2	$^1D_2$	2	2	1,17	1,08	1,00	1,25	1,14	p_8
2	2	2	$^3D_3$	2	2	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	p_9

[1]) H. N. Russell and F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925; vgl. S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **32**, 794, 1925; F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.

[2]) E. Back, Ann. d. Phys. **76**, 317, 1925.

rechneten. Wir geben hier nochmals [1]) eine Zusammenstellung der berechneten und gemessenen g-Werte.

Man beachte aber, daß die Zuordnung dieser g-Werte zueinander teilweise noch willkürlich ist.

Leiden, Instituut voor theoretische Natuurkunde, 20. Nov. 1925.

Nachschrift bei der Korrektur. In der obenstehenden Arbeit haben wir die vorliegenden Fragen nur rein formell behandelt, unabhängig von der physikalischen Bedeutung der benutzten Quantenvektoren. Man kann aber die Schemata auch interpretieren mit der Comptonschen Hypothese des quantisiert rotierenden Elektrons [2]). Nach dieser bezeichnet K den Bahnimpuls, $R\,(=1)$ den Rotationsimpuls des Elektrons und $J\,(=K\pm{}^1/_2)$ die Resultante von R und K.

Nach diesem Modell wird man zum Beispiel das erste Schema $\{(R_1K_1)(R_2K_2)\}$, wobei die Wechselwirkung klein sein muß, nur erwarten können, wenn K_2 des hinzugefügten Elektrons genügend groß ist.

Das am häufigsten vorkommende dritte Schema $\{(R_1R_2)(K_1K_2)\}$ wird bedeuten, daß die Elektronen einander so nahe kommen, daß ihre Rotationsimpulse sich zueinander einstellen und nicht mehr zu den zugehörigen Bahnimpulsen, welche letzte auch wieder untereinander gekoppelt sind.

Das Modell liefert auch die richtige relative Lage der Terme. Z. B. bei einem einzelnen äußeren Elektron erwartet man, daß das Dublettniveau mit dem größten J auch die größte Energie hat, während die Landésche Vorstellung im Gegensatz zur Erfahrung gerade das Umgekehrte liefert.

Ferner erwartet man bei mehreren äußeren Elektronen, daß bei übrigens gleichen Quantenzahlen das Niveau mit dem größten $\overline{K}$ die kleinste Energie hat. Diese Regel ist schon empirisch von Hund gefunden.

Weil beim Aufbau jedes neue Elektron außer seinem Bahnimpuls auch noch seinen einquantigen Rotationsimpuls mit sich bringt, so bekommt man ohne „Verzweigung“ immer die richtige Anzahl von Niveaus.

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925; S. Goudsmit, Physica **5**, 419, 1925.

[2]) Für die Verwertung dieser Hypothese für Spektralfragen, siehe unsere Notiz in Naturw. 20. Nov. 1925. Wir bedauern sehr, daß wir die Comptonsche Arbeit (Journ. Frankl. Inst. **192**, 145, 1921) dort nicht zitiert haben, weil sie uns erst später bekannt wurde.

Über die Auslöschung der Hg-Resonanzstrahlung in Quecksilberdampf von hohem Druck.

Von **W. Orthmann** und **Peter Pringsheim.**

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1925.)

In einem Gemisch von Hg- und Tl-Dampf erscheinen bei Einstrahlung der Hg-Resonanzlinie 2536,7 Å Linien der sensibilisierten Tl-Fluoreszenz auch dann noch, wenn die Hg-Dampfdichte so weit erhöht wird, daß die Hg-Resonanz selbst nicht mehr zur Beobachtung gelangt. Daraus wird geschlossen, daß die Auslöschung der Hg-Resonanz infolge von Erhöhung der Dampfdichte zum mindesten teilweise auf eine Überführung der erregten Atome in den metastabilen Zustand zurückgeht. Da einige der Thalliumlinien selbst bei einem Hg-Dampfdruck von über einer Atmosphäre noch merklich ihre volle Intensität besitzen, während der Tl-Druck nur etwa 0,01 mm beträgt, so müssen die metastabilen Hg-Atome mehr als 10^4 Zusammenstöße mit anderen Hg-Atomen überleben, ohne ihre Erregungsenergie abzugeben.

Wood hat bereits in einer seiner ersten Arbeiten[1]) über die Resonanzstrahlung des Hg gezeigt, daß diese durch Erhöhung der Hg-Dampfdichte im Resonanzgefäß sehr stark geschwächt und schließlich ganz ausgelöscht wird: schon bei $p = 3$ mm (Sättigungsdruck bei 150°) ist die Fluoreszenzhelligkeit gegenüber der bei 100° erreichten maximalen Intensität der Oberflächenfluoreszenz auf die Hälfte, bei 76 mm (250°) auf unter ein Zehntel herabgesunken. Der Druck von 3 mm entspricht dabei durchaus nicht dem wahren „Halbwertsdruck" nach der üblichen Definition, bei dem unter konstant gehaltenen Erregungsverhältnissen der Nutzeffekt des Lumineszenzprozesses, d. h. also das Verhältnis zwischen Leuchthelligkeit und Absorption gegenüber dem optimalen Werte nur noch die Hälfte beträgt; denn einerseits sind bei Steigerung des Hg-Dampfdruckes selbst die Erregungsbedingungen nicht konstant, die Zahl der für den Absorptionsprozeß in Betracht kommenden Atome wächst, und da gleichzeitig die Absorptionslinienbreite zunimmt, so nimmt auch die Menge der pro Zeiteinheit absorbierten Energie zu und wenn keine die Fluoreszenz schwächende Gegenwirkung vorhanden wäre, müßte in gleichem Maße die Intensität der Resonanzstrahlung zunehmen. Andererseits aber ist sicher auch das von Wood photographisch festgelegte Optimum der Oberflächenresonanz nicht dem Optimum des Ökonomiekoeffizienten gleichzusetzen; da der letztere bei niedrigen Drucken in Volumenresonanz sicher $= 1$ angenommen werden muß, kann er mit

[1]) R. W. Wood, Phys. ZS. **10**, 466, 1909.

wachsendem Drucke nur abnehmen, und wenn die Woodschen Photogramme die hellsten Lichtflecken bei 100° aufweisen, so liegt das nur an den eben erwähnten Gründen, die auch bei abnehmendem Nutzeffekt eine größere Absoluthelligkeit zur Folge haben können, sowie an der optischen Justierung, bei der eine aus einer tieferen Schicht herkommende Emission trotz größerer integraler Energie auf der photographischen Platte einen weniger hellen Fleck hervorrufen kann als eine aus einer praktisch unendlich dünnen Schicht stammende. Aus diesen beiden Ursachen ergibt sich, daß der wahre „Halbwertsdruck" für die Hg-Dampfresonanz noch bei sehr viel niedrigeren Drucken als bei 3 mm Hg-Dampfdruck liegen dürfte; zu einer genaueren Rechnung reichen die vorliegenden experimentellen Ergebnisse nicht aus, es erscheint aber auch eine experimentelle Bestimmung dieses Halbwertsdruckes unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen kaum durchführbar.

Die Herabsetzung der Fluoreszenzhelligkeit bei Zumischung fremder Gase wird im allgemeinen (so bei der Resonanzstrahlung des Na, der Fluoreszenz des J_2- oder Anthracendampfes) in erster Linie darauf zurückgeführt, daß bei einem Zusammenstoß die Energie des primär erregten Moleküls ganz oder teilweise in Erregungsenergie des kollidierenden Moleküls überführt wird. Dagegen scheint die direkte Umsetzung der ganzen Erregungsenergie oder auch nur ihres größten Teiles in kinetische Energie relativ kleine Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Fluoreszenzschwächend wirken daher vornehmlich solche Gaszusätze, deren Atome oder Moleküle Erregungsenergie aufnehmen können, die nur um ein geringes kleiner ist als diejenige des primär angeregten Systems. Dabei kommen als Energieakzeptoren nicht nur optische Erregungsstufen in Betracht, wie sie z. B. in den Fällen sensibilisierter Fluoreszenz eine Rolle spielen, sondern ebenso Ionisation, chemische Veränderungen wie Dissoziation oder Neubildung von Molekülen, und schließlich vermutlich wohl auch Deformationen in den äußeren Elektronenschalen stark elektronegativer Moleküle; denn die Anwesenheit von solchen hat bekanntlich im höchsten Grade die Wirkung, daß die durch Lichtabsorption aufgenommene Energie von den erregten Atomen nicht wieder als Strahlung abgegeben wird, ohne daß man doch bis jetzt unter diesen Umständen über den Verbleib der Energie irgend etwas aussagen kann.

Für die Schwächung der Hg-Resonanzemission durch Erhöhung des Quecksilberdampfdruckes selbst kommt keine dieser Eventualitäten in Betracht, es sei denn, daß man an die Bildung von Hg_2-Molekülen beim Zusammenstoß eines erregten mit einem unerregten Atom denken will. Da-

gegen ist das Hg-Atom bekanntlich dadurch ausgezeichnet, daß energetisch unmittelbar unterhalb seines Resonanz-Erregungsniveaus $2p_2$ sich der durch den Term $2p_3$ charakterisierte metastabile Zustand befindet. Wird durch einen Zusammenstoß ein erregtes Atom unter Entziehung der geringen Energiedifferenz von 0,2 Volt in diesen metastabilen Zustand versetzt, so ist der noch in ihm erhaltene weitaus größere Teil des absorbierten Energiebetrages (4,7 Volt) für die Strahlungsemission endgültig verloren, weil bei Zimmertemperatur Zusammenstöße, bei denen die fehlenden 0,2 Volt aus der kinetischen Energie ersetzt werden könnten, praktisch nicht vorkommen. Somit existiert für die Auslöschung der Hg-Resonanzstrahlung eine mögliche Ursache, die in anderen Fällen, bei der Na-Resonanz etwa, gar nicht in Betracht kommt.

Daß tatsächlich erregte Hg-Atome durch Zusammenstöße in den metastabilen Zustand überführt werden können, ist für die Zumischung von N_2 durch Absorptionsmessungen von Wood[1]), für die Zumischung von Ar und N_2 auf eine etwas indirektere Methode, auf die nachher noch zurückzukommen sein wird, von Donat[2]) gezeigt worden. Über die ungleiche Ausbeute hinsichtlich der Überführung erregter Hg-Atome in den metastabilen Zustand je nach der Natur des zugemischten Gases läßt sich kaum etwas aussagen, solange nicht ein viel reichhaltigeres Versuchsmaterial vorliegt. Dagegen liegt die Annahme sehr nahe, daß die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß besonders groß wird, wenn das stoßende Atom seinerseits ein Hg-Atom ist. Denn dann kann nicht nur das primär erregte Atom, sondern ebensowohl auch durch einen Stoß zweiter Art das ursprünglich unerregte Atom in den metastabilen Zustand gelangen. Wenn dies zutrifft, so wird die Auslöschung der Hg-Resonanz bei Erhöhung des Hg-Dampfdruckes ohne weiteres verständlich.

Um die Richtigkeit dieser Hypothese zu beweisen, brauchten wir nur die Versuche von Cario und Franck[3]) sowie von Donat unter genauer Beibehaltung ihrer Apparatur in etwas anderer Richtung fortzusetzen. Cario und Franck haben ganz natürlich zunächst ihre Versuche über sensibilisierte Tl-Fluoreszenz bei dem Hg-Druck angestellt, bei dem die Intensität der Hg-Resonanzstrahlung selbst ihre größte Helligkeit erreicht, d. h. dem der Temperatur von 100° entsprechenden Sättigungsdruck. Donat hat dann gezeigt, daß durch Ar- oder N_2-Zusatz die

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 774, 1925.
[2]) K. Donat, ZS. f. Phys. **29**, 345, 1924.
[3]) ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922, und **17**, 202, 1923.

Intensität der Hg-Resonanz stark herabgedrückt und eventuell sogar ganz ausgelöscht werden kann, wobei gleichzeitig die sensibilisierten Tl-Linien an Helligkeit im allgemeinen sogar noch zunehmen, und das durch die Bildung metastabiler Hg-Atome infolge der Zusammenstöße gedeutet. Wir haben nun ganz einfach, von einer Wiederholung des Franck-Carioschen Experimentes ausgehend, durch Erhöhung der Temperaturen im Ofen 3 (Fig. 1) den Hg-Dampfdruck im Beobachtungsraum allmählich erhöht, während der Tl-Dampfdruck von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mm (610° im Ofen 2) ebenso wie die Temperatur des Beobachtungsraumes selbst (675° im Ofen 1) konstant gehalten wurde. Dabei zeigte sich, daß auch hier wieder die Emission der Tl-Linien im wesentlichen ungeschwächt erhalten blieb bei einem Hg-Dampfdruck, bei dem die Hg-Resonanz selbst praktisch auf 0 herabsinkt. Zur Erregung diente das Licht einer wassergekühlten Quarz-Hg-Bogenlampe, das auf die plane Vorderfläche des

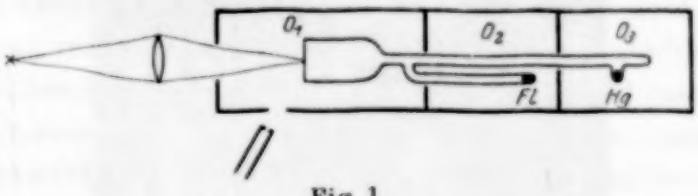


Fig. 1.

hochevakuierten Quarzgefäßes G konzentriert war; von den beiden Ansatzrohren dieses Gefäßes enthielt das eine etwas Hg, das andere Tl. Die Fluoreszenzspektra wurden durch eine seitliche Öffnung im Ofen 1 schräg von vorne mit einem kleinen Fuessschen Quarzspektrographen oder mit einem Hilgerschen Glasspektrographen photographiert.

Gerade wie auf den Aufnahmen von Donat verhielten sich bei der Druckerhöhung die einzelnen Linien des Tl-Spektrums nicht ganz gleichmäßig: während die meisten schließlich doch ausgelöscht wurden, behielten einige, vor allem die beiden Linien 3776 und 5351, bis zu Hg-Drucken von über einer Atmosphäre ihre volle Intensität. Auf dem in Fig. 2 mitgeteilten Spektrogramm ist die Linie 3776 durch einen Pfeil gekennzeichnet, die grüne Linie fehlt, weil sie in dem Quarzspektrographen nicht auf der Platte abgebildet wurde; doch wurde ihr ganz gleichartiges Verhalten durch besondere Aufnahme mit dem Glasspektrographen sichergestellt. Die Hg-Dampfdrucke bzw. die entsprechenden Temperaturen im Ofen 3 sind in der Figur angegeben; die Spektra a und b entsprechen gleichen Bedingungen, nur ist bei a die Expositionszeit so lang gewählt, daß möglichst viele der Thalliumlinien auf der Platte erschienen; diese sind zur Unterscheidung von diffus zerstreuten

Linien der erregenden Hg-Strahlung durch weiße Punkte bezeichnet. Die Aufnahmen *b*, *c* und *d* sind dann alle mit wesentlich kürzeren, untereinander gleichen Expositionsdauern erhalten, so daß die Intensitäten einer Linie in den einzelnen Spektren direkt verglichen werden können. In der Aufnahme *d* (360°) beträgt der Druck des Hg-Dampfes über eine Atmosphäre, es muß also ein erregtes Hg-Atom, ehe es zu einer Kollision mit einem Tl-Atom kommt, im Durchschnitt mehr als 10^4 Zusammenstöße mit anderen Hg-Atomen erleiden, ein abermaliger Beweis für die außer-

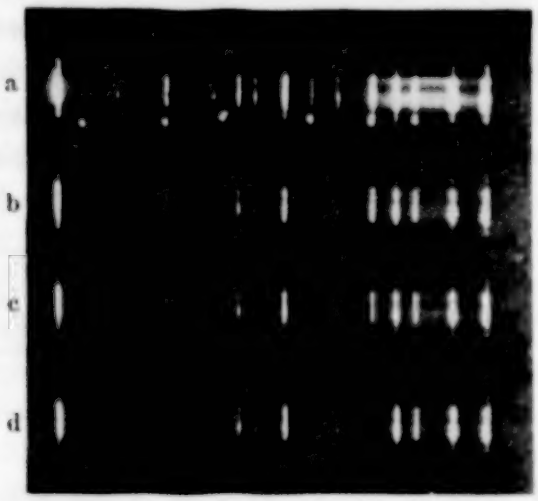


Fig. 2. Thalliumdampfdruck, bei 610° gesättigt, $2 \cdot 10^{-2}$ mm.
Hg-Dampfdruck *a*: 3 mm (150°); *b*: 3,5 mm (155°); *c*: 90 mm (255°); *d*: 800 mm (360°).
Expositionszeit *a*: 70 Min.; *b*: 20 Min.; *c*: 20 Min.; *d*: 20 Min.

ordentliche Unempfindlichkeit der metastabilen Hg-Atome gegen Zusammenstöße, bei denen sie ihre Erregungsenergie nur in der Form kinetischer Energie abgeben können.

Nach den Messungen von H. A. Stuart[1]) beträgt der Halbwertsdruck bei Zumischung von Argon für die Hg-Resonanz 240 mm, d. h. nur 0,2 Proz. aller Zusammenstöße wirken auslöschend auf die erregten Atome: es müßte demgemäß die Zahl der in dem Dampfe enthaltenen metastabilen Atome mit zunehmendem Ar-Partialdruck immer weiter wachsen, selbst wenn nicht jeder Argonzusammenstoß eines erregten Atoms dieses in den metastabilen Zustand überführt, sondern auch andere Auslöschungsursachen existieren. Daß aber die Zahl der metastabilen Atome darum relativ schnell einem Grenzwert zustreben sollte, weil diese gegen wirklich auslöschende Zusammenstöße empfindlicher wären als die normalen

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.

erregten Atome, dürfte aus den schon erwähnten Ursachen als ganz ausgeschlossen gelten. Nun erreichen aber nach den von Donat publizierten Kurven alle Linien der sensibilisierten Tl-Fluoreszenz, mit einer einzigen noch zu erwähnenden Ausnahme, bei 40 mm Argondruck ihre größte Helligkeit, um dann konstant zu bleiben oder wieder abzunehmen; also bei einem Drucke, der weit unter dem Halbwertsdruck der Hg-Resonanz liegt. Da bei der Vermehrung der Hg-Dampfmoleküle selbst der Halbwertsdruck, wie wir sahen, höchstwahrscheinlich bei 100° schon überschritten ist, folgt aus Analogie mit den Donatschen Versuchen, daß man eine Helligkeitsvermehrung der Tl-Linien bei weiterer Druckerhöhung nicht mehr zu erwarten hat, was auch mit unseren experimentellen Resultaten übereinstimmt. Somit haben Cario und Franck tatsächlich für ihre Versuche die günstigsten Bedingungen gewählt.

Daß die Tl-Fluoreszenz bei weiterer Vermehrung der Zahl metastabiler Hg-Atome (durch Steigerung des Hg- oder Ar-Druckes) an Intensität nicht mehr gewinnt, kann dann kaum anders erklärt werden, als daß den durch Stöße zweiter Art erregten Tl-Atomen ihrerseits durch Zusammenstöße ihre Energie entzogen wird; das ungleiche Verhalten der verschiedenen Tl-Linien gegenüber der Druckerhöhung hat ja schon Donat durch die ungleiche Empfindlichkeit der einzelnen Erregungszustände des Tl-Atoms gegen Stöße gedeutet. Auch hierin entsprechen in der Hauptsache unsere Resultate den Donatschen. Einer besonderen Erwähnung bedarf noch in dem von Donat mitgeteilten Diagramm (Fig. 4) die auf die Linie 2768 bezügliche Intensitätskurve. Während, wie gesagt, die Kurven für alle Linien nach steilem Anstieg in die Horizontale umbiegen oder allmählich wieder abfallen, zeigt die Intensität der Linie 2768 einen sehr viel langsamer, dafür aber auch bis zu den höchsten Argondrucken immer noch weiter steigenden Verlauf. Die relativ kleine Helligkeit dieser Linie, wenn kein Fremdgas dem Hg-Dampf zugemischt ist, hat nun eine besondere Ursache, die in ihrer starken Reabsorption durch die unerregten Tl-Atome besteht; mit zunehmendem Fremdgasdruck wird die Diffusionsgeschwindigkeit der erregten bzw. metastabilen Hg-Atome immer kleiner, der ganze Prozeß spielt sich in einer immer dünneren Schicht in der Nähe der Eintrittsstelle des erregenden Lichtes ab und damit ist — allein für diese Linie — mit wachsendem Partialdruck des Argons noch eine zweite Ursache zur Intensitätserhöhung gegeben. Unsere Beobachtungen bei hohen Hg-Dampfdichten lassen diesen Effekt nicht erkennen (Linie 2768 Å ist im obersten Spektrum durch einen Pfeil ↕ markiert), vielmehr bleiben bei den höchsten

Dampfdichten nur mehr die beiden vom Erregungsniveau $2s$ ausgehenden Linien 3776 und 5351 mit voller Stärke erhalten. Offenbar werden durch die Kollisionen der erregten Tl-Atome mit Hg-Atomen die höheren Erregungsstufen des Tl ($3d$, $3s$ usw.; man vergleiche hierzu das Niveauschema bei Donat, Fig. 3) mit weit größerer Wahrscheinlichkeit als durch Ar-Atome in die niedrigste Stufe $2s$ überführt, von der aus dann die Ausstrahlung der noch restierenden Energie erfolgt.

Wie zum Schlusse noch bemerkt werden mag, wird durch unsere Versuche aufs neue bestätigt, daß das Auftreten selektiver regulärer Reflexion der Resonanzlinie am Hg-Dampf von höherem Drucke nichts mit dem ungefähr gleichzeitigen Verschwinden der Resonanzstrahlung zu tun hat, derart etwa, daß dieses Phänomen bei großer Dampfdichte in jene übergeht. Vielmehr gehen durch die echte „quantenmäßige" Absorption auch bei hohem Drucke die absorbierenden Moleküle in den $2p_3$-Zustand über und die Reemission wird nur infolge der auf den Absorptionsakt folgenden auslöschenden Zusammenstöße unterdrückt; die reguläre Reflexion an der Grenzschicht eines mit Hg-Dampf gefüllten Raumes dagegen gehört zu jenen Erscheinungen, die wie die Dispersion nichts mit vollendeten Quantenübergängen zu tun haben. Sie trägt nur insofern zur Schwächung der für die echten Absorptionsprozesse zur Verfügung stehenden Strahlung bei, als ein Teil des einfallenden Lichtes an der Grenzfläche Quarz-Hg-Dampf zurückgeworfen wird und also nicht weiter in den Dampfraum eindringt. Dieser Bruchteil ist aber bei Dampfdichten, bei denen die Hg-Resonanzstrahlung schon fast ganz ausgelöscht ist, noch sehr klein.

Berlin, Physik. Institut der Universität, November 1925.

Die Lichtzerstreuung in grob dispersen Medien größerer Konzentration.

Von G. P. Woronkoff und G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1925.)

Die Frage über die Lichtzerstreuung einzelner Partikeln von verschiedener Größe wurde schon öfter untersucht. Wenn die Konzentration der lichtstreuenden Teilchen genügend groß ist, kann man erwarten, daß jeder gestreute Lichtstrahl immer durch mehrere Partikeln „durchgehen" muß, bevor er aus dem lichtstreuenden Körper austritt. Dieser Fall wird in der folgenden Arbeit experimentell untersucht. Die Ergebnisse erlauben auch einige theoretische Tatsachen festzustellen.

Die meisten Experimentalarbeiten [1]), in welchen die durch einen dispersen Körper bewirkte Lichtstreuung als Funktion des Ablenkungswinkels Θ untersucht wird, beschäftigen sich mit Fällen, in denen man auf die Sekundärstreuung verzichten kann. Das ist aber nur dann möglich, wenn die Konzentration der lichtstreuenden Teilchen so gering ist, daß die Intensität des gestreuten Lichtes verschwindend klein im Vergleich mit der Intensität des einfallenden Lichtes ist. Bei wachsender Konzentration oder Schichtdicke wird immer ein Fall eintreten, daß die Intensität des gestreuten Lichtes größer als die des einfallenden Lichtes wird [2]). Schließlich kommen wir zu einem solchen Zustand, daß in allen Richtungen nur mehrmals zerstreutes Licht zu beobachten ist. Einen solchen Fall untersucht die vorliegende Arbeit.

Beobachtungsmethode. Die zu untersuchende lichtzerstreuende Schicht, zwischen zwei parallele Glasplatten gebracht, wurde auf einem entsprechenden Halter horizontal in der Höhe von etwa 50 cm über einem Tische befestigt. Diese Schicht wurde mit Hilfe einer 600-HK-„Nitra"-Lampe von oben beleuchtet. Der Einfallswinkel war dabei immer gleich 60°. Unter der lichtstreuenden Schicht war ein optisches Pyrometer von Le Chatelier aufgestellt. Ein totalreflektierendes Prisma vor der Objektivöffnung des Pyrometers war so angebracht, daß man bei entsprechender Lage des Pyrometers und ohne die streuende Schicht den Faden der Lampe sehen konnte. Bei eingeschalteter Schicht entspricht

[1]) Siehe z. B. Hans Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925, oder E. Karrer und U. M. Smith, Journ. Opt. Soc. Amer. **7**, 1211, 1923, wo weitere Literatur angegeben ist.

[2]) Vgl. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **31**, 514, 1925.

die neue Lage dem Ablenkungswinkel $\Theta = 0^0$. Das Pyrometer konnte um eine vertikale Achse gedreht und dadurch der Winkel Θ geändert werden. Nach einer bekannten Formel der sphärischen Trigonometrie konnte man Θ leicht bei gegebener Lage des Pyrometers und gegebener Einfallsrichtung des Lichtes ermitteln. Falls die streuenden Teichen der Schicht nicht in Luft, sondern in einem Dispersionsmittel sich befanden, dessen Brechungskoeffizient n_2 von Eins verschieden war, so wurde immer auch die Änderung der Einfalls- und Beobachtungsrichtungen durch Brechung in Betracht gezogen. Bei einer solchen Beobachtungsart blieb die Schichtdicke des streuenden Körpers und der Winkel zwischen der Richtung der austretenden Strahlen und der Glasplatte bei allen Θ konstant. Deshalb konnte man die Helligkeit der streuenden Schicht bzw. die Intensität des gestreuten Lichtes nur als Funktion von Θ annehmen. Die relativen Werte von der Intensität H des gestreuten Lichtes, welche mit Hilfe dieser Methode erhalten sind, sind weiter unten in Tabellen zusammengestellt. Die Intensität des Lichtes, das von einem vollkommen streuenden Milchglase abgelenkt wurde, ist für alle Messungen gleich Eins angenommen. Der relative Beobachtungsfehler beträgt etwa 5 Proz.

Theoreticshe Bemerkung. Wie die weiter unten folgenden Tabellen zeigen, lassen sich die beobachteten Werte von H nach folgender Formel berechnen:

$$H = K e^{-p\Theta} + M. \tag{1}$$

Von dieser Gesetzmäßigkeit ausgehend, kann man annehmen, daß Θ proportional der mittleren Weglänge bzw. der Zahl der Partikeln ist, die der Lichtstrahl trifft, bevor er wieder aus dem Körper in gegebener Richtung austritt[1]). Bei dieser Annahme findet man, daß unter dem Winkel Θ solche Strahlen aus der streuenden Schicht herauskommen, die um Θ, $\Theta + 2\pi$, $\Theta + 2\pi . 2$ usw. abgelenkt sind. Dagegen ist, wie es experimentell an anderer Stelle[2]) gezeigt ist, die Intensität des durch einen streuenden Körper gegangenen, gestreuten Lichtes proportional e^{-kd}, wo k eine Konstante und d die Weglänge bedeuten.

Von uns ist angenommen, daß $d = c\Theta$ (c eine Konstante); danach erhält man:

$$H = K \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-p(\Theta + n . 2\pi)}, \tag{2}$$

wo $p = ck$ und K eine Konstante ist.

---

[1]) Als Ursache der Ablenkung muß meistenfalls Beugung angenommen werden.

[2]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **31**, 14, 1925.

Nimmt man an, daß

$$K \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-p(\Theta + n \cdot 2\pi)} = M = \text{const}, \tag{3}$$

was mit einer Annäherung erlaubt sein kann, weil Θ im Vergleich mit $n \cdot 2\pi$ klein ist, so erhält man schließlich:

$$H = Ke^{-p\Theta} + M,$$

also die Formel (1).

Vergrößert sich die Schichtdicke L oder die Konzentration C der dispersen Phase, so muß d kleiner werden, weil die streuenden Teilchen einander näher kommen. Deshalb muß auch bei gegebenen Θ c und entsprechend q kleiner werden. Vergrößert sich der absolute Betrag der Differenz zwischen den Brechungskoeffizienten des Dispersionsmittels n_2 und der dispersen Phase n_1, so muß das wie eine Vergrößerung von C bzw. L wirken. Außerdem wird, je größer C, L oder $(n_1 - n_2)$ ist, um so kleiner die Intensität der direkt einfallenden Strahlen, um so kleiner K. Was M anbetrifft, so muß es bei der Verkleinerung von p wachsen, und bei entsprechender Verkleinerung von K abnehmen. Also kann M in verschiedenen Fällen bei Vergrößerung von C, L oder $(n_1 - n_2)$ wachsen, konstant bleiben, oder auch abnehmen in Abhängigkeit von den optischen Eigenschaften des streuenden Körpers. Alles Gesagte läßt sich noch in folgender Form ausdrücken:

$$\frac{dp}{dL} < 0; \tag{4}$$

$$\frac{dp}{dC} < 0; \tag{5}$$

$$\frac{dp}{d(n_1 - n_2)} < 0; \tag{6}$$

$$\frac{dK}{dL} < 0; \tag{7}$$

$$\frac{dK}{dC} < 0; \tag{8}$$

$$\frac{dK}{d(n_1 - n_2)} < 0. \tag{9}$$

Beobachtungsergebnisse. Folgende Tabellen geben eine Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Werte von H für einige Fälle. Zu den Beobachtungen wurde ein rotes Lichtfilter benutzt, dessen Maximaldurchlässigkeit bei der Wellenlänge $\lambda = 666\,m\mu$ liegt.

Es ist seltsam, daß auch mattes Glas die optischen Eigenschaften grob disperser und stark konzentrierter Körper aufweist [1]).

Tabelle 1.
Milchglas. $K = 0$; $M = 1{,}00$.

$\theta =$	0,0	11,1	22,1	33,5	43,6	52,4	60,0	65,3	69,3	70,9°
H beob.	1,00	1,05	1,00	0,98	1,04	0,96	0,98	1,02	0,98	1,02
H ber.	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Differenz	0,00	+0,05	0,00	−0,02	+0,04	−0,04	−0,02	+0,02	−0,02	+0,02

Tabelle 2
Schreibpapier. $K = 0{,}16$; $p = 0{,}0083$; $M = 0{,}70$.

$\theta =$	0,0	17,2	34,4	51,4	67,8	83,2	97,2	108,8	116,6	120,0°
H beob.	0,84	0,84	0,84	0,82	0,82	0,77	0,77	0,77	0,71	0,71
H ber.	0,86	0,84	0,82	0,81	0,79	0,78	0,77	0,76	0,75	0,75
Differenz	−0,02	0,00	+0,02	+0,01	+0,03	−0,01	0,00	+0,01	−0,04	−0,04

Tabelle 3.
Mattes Glas in Luft ($[n_1 - n_2] = 0{,}5$). Fig. 1.
$K = 25$; $p = 0{,}075$; $M = 0{,}4$.

$\theta =$	0,0	8,6	17,2	25,8	34,4	43,0°
H beob.	25,0	14,3	6,9	4,4	2,7	2,1
H ber.	25,4	13,7	7,3	4,0	2,6	1,5
Differenz	− 0,4	+ 0,6	− 0,4	+ 0,4	+ 0,1	+ 0,6

Tabelle 4.
Mattes Glas in Wasser ($[n_1 - n_2] = 0{,}17$). Fig. 1.
$K = 450$; $p = 0{,}5$; $M = 0{,}2$.

$\theta =$	0,0	2,9	6,0	12,7	19,0	25,4	68,7°
H beob.	450	131	22	(3,3)	1,25	0,73	0,2
H ber.	450	131	22	(1,0)	0,53	0,45	0,2
Differenz	0	0	0	(+ 2,3)	+ 0,72	+ 0,28	0,0

Tabelle 5.
Mattes Glas in Nelkenöl ($[n_1 - n_2] = 0{,}06$). Fig. 1.
$K = 16150$; $p = 2{,}0$; $M = 0{,}2$.

$\theta =$	0,0	2,7	5,5	10,9	32,3°
H beob.	16 150	73	(13,2)	1,6	0,2
H ber.	16 150	74	(3,0)	0,2	0,2
Differenz	0	− 1	(+ 10,0)	+ 1,4	0,0

[1]) Die Erklärung der Lichtzerstreuung durch einmalige Reflexion und Brechung würde zum Vorherrschen der Reflexion führen, was kaum richtig ist.

Die großen Differenzen, die in den Tabellen 4 und 5 vorkommen, können bei einem so großen Gradienten von J_e nicht von besonderer Be-

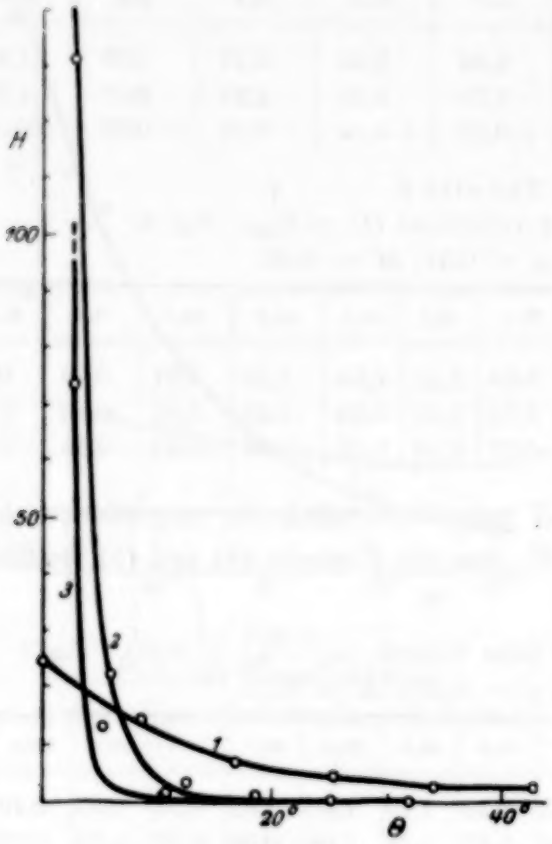


Fig. 1.

1. Mattes Glas in Luft.
2. Dasselbe in Wasser.
3. Dasselbe in Nelkenöl.

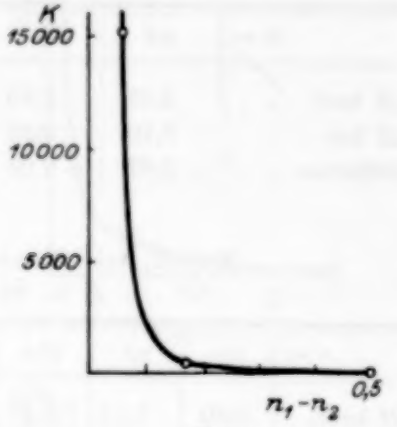


Fig. 2.

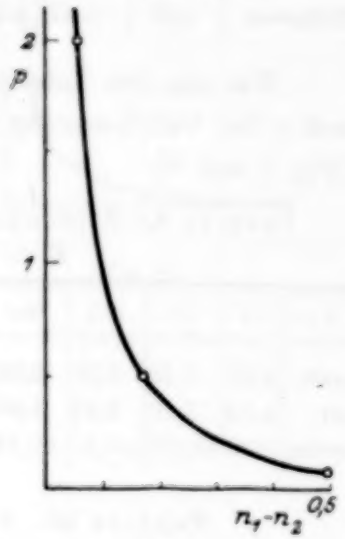


Fig. 3.

deutung sein. Man sieht auch aus den Tabellen 3, 4 und 5, daß bei der Verkleinerung von $(n_1 - n_2)$ K und p wachsen, was den Formeln (9) und (6) entspricht (Fig. 2 und 3).

Tabelle 6. Milch ($C = 1$). Fig. 4.
$K = 0{,}20$; $p = 0{,}0007$; $M = 0{,}86$.

$\Theta =$	0,0	6,0	12,7	25,4	38,0	49,0	60,0	68,7	75,4	81,2°
H beob. .	1,03	1,01	1,07	1,06	1,06	1,02	1,01	1,00	0,93	0,92
H ber. .	1,06	1,05	1,04	1,03	1,01	1,00	0,99	0,98	0,98	0,97
Differenz	−0,03	−0,04	+0,03	+0,03	+0,05	+0,02	+0,02	+0,02	−0,05	−0,05

Tabelle 7.
Milch, mit Wasser verdünnt ($C = 1/8$). Fig. 4.
$K = 2{,}30$; $p = 0{,}012$; $M = 0{,}80$.

$\vartheta =$	0,0	6,0	12,7	25,4	38,0	49,0	60,0°
H beob. . .	3,03	2,95	2,80	2,63	2,19	2,05	1,83
H ber. . . .	3,10	2,92	2,70	2,49	2,25	2,07	1,92
Differenz . .	− 0,07	+ 0,03	+ 0,10	+ 0,14	− 0,06	− 0,02	− 0,09

Tabelle 8.
Milch, mit Wasser verdünnt ($C = 1/16$). Fig. 4.
$K = 92$; $p = 0{,}04$; $M = 0{,}40$.

$\vartheta =$	0,0	6,0	12,7	25,4	38,0	49,0	60,0	68,7	75,4	81,2
H beob. .	9,60	7,12	6,47	3,62	2,42	1,69	1,33	1,01	0,69	0,63
H ber. .	9,60	7,59	5,95	3,79	2,42	1,69	1,25	0,97	0,84	0,74
Differenz	0,00	−0,47	+0,52	−0,17	0,00	0,00	+0,08	+0,04	−0,15	−0,11

Wie aus den Tabellen 6, 7 und 8 ersichtlich ist, vergrößern sich K und p bei Verkleinerung von C, was die Formeln (8) und (5) bestätigt (Fig. 5 und 6).

Tabelle 9. Seidenpapier (eine Schicht; $[n_1 - n_2] = 0{,}56$). Fig. 7.
$K = 3{,}30$; $p = 0{,}037$; $M = 0{,}70$.

$\vartheta =$	0,0	8,6	17,2	25,8	34,4	43,0	51,4	59,4	67,8	75,4	90,8	108,8	120,0°
H beob.	4,00	3,43	2,56	2,08	1,66	1,35	1,10	1,02	1,02	0,92	0,85	0,76	0,78
H ber.	4,00	3,10	2,45	1,96	1,62	1,37	1,19	1,06	0,98	0,90	0,80	0,77	0,74
Differenz	0,00	+0,33	+0,11	+0,12	+0,04	−0,02	−0,09	−0,04	+0,04	+0,02	+0,05	−0,01	+0,04

Tabelle 10. Seidenpapier (zwei Schichten). Fig. 7.
$K = 0{,}32$; $p = 0{,}0075$; $M = 0{,}60$.

$\vartheta =$	0,0	8,6	17,2	34,4	51,4	67,8	83,2	97,2	108,8	120,0°
H beob. .	0,90	0,95	0,83	0,87	0,76	0,74	0,80	0,76	0,71	0,73
H ber. .	0,92	0,90	0,88	0,85	0,82	0,79	0,77	0,75	0,74	0,73
Differenz	−0,02	+0,05	−0,05	+0,02	−0,06	−0,05	+0,03	+0,01	−0,03	0,00

Tabelle 11. Seidenpapier (drei Schichten). Fig. 7.
$K = 0{,}22$; $p = 0{,}006$; $M = 0{,}51$.

$\vartheta =$	0,0	8,6	17,2	34,4	51,4	67,8	83,2	97,2	108,8	120,0°
H beob. .	0,70	0,74	0,69	0,66	0,67	0,66	0,64	0,64	0,61	0,61
H ber. .	0,73	0,72	0,71	0,69	0,67	0,66	0,64	0,63	0,62	0,61
Differenz	−0,03	+0,02	−0,02	−0,03	0,00	0,00	0,00	+0,01	−0,01	0,00

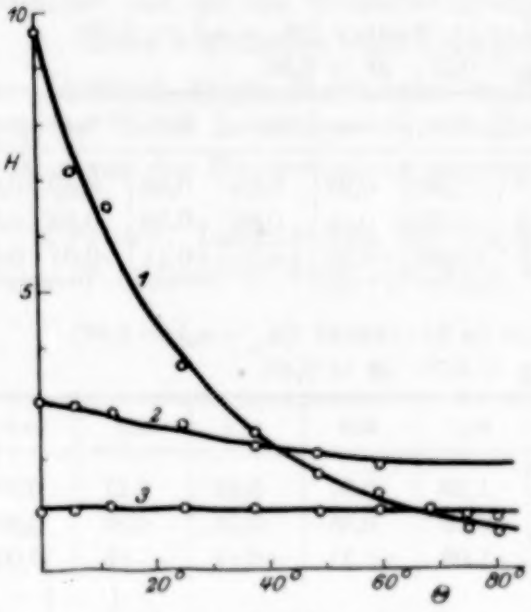


Fig. 4.

Milch, mit Wasser verdünnt.

1. $C = {}^1/_{16}$. 2. $C = {}^1/_8$. 3. $C = 1$.

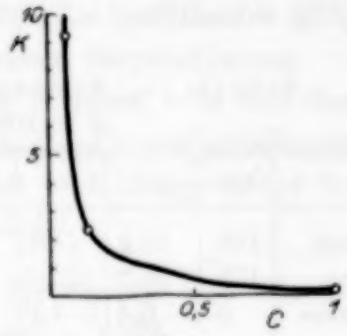


Fig. 5.

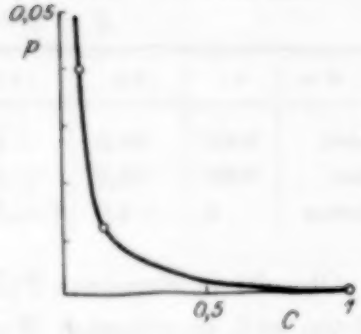


Fig. 6.

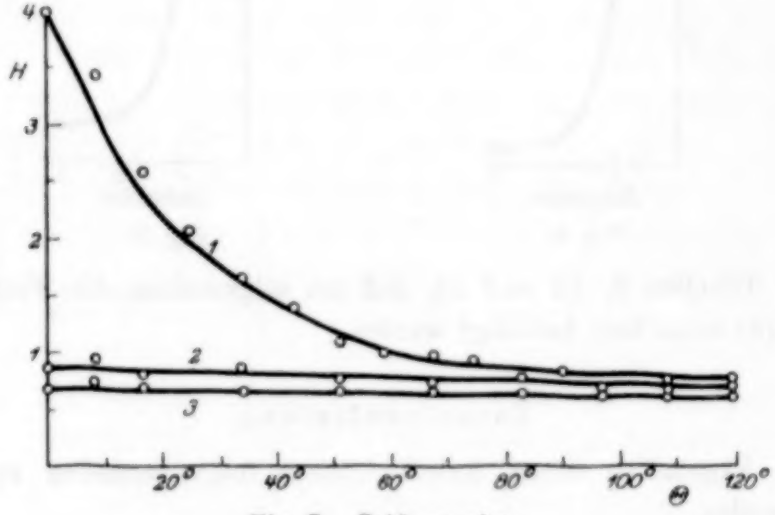


Fig. 7. Seidenpapier.

1 eine Schicht, 2 zwei Schichten, 3 drei Schichten.

Wie aus den Tabellen 9, 10 und 11 zu sehen ist, nehmen K und p mit wachsendem L bzw. Schichtzahl ab, gemäß den Beziehungen (7) und (4) (Fig. 8 und 9).

Tabelle 12. Seidenpapier in Wasser ($[n_1 - n_2] = 0{,}23$).
$K = 103$; $p = 0{,}17$; $M = 0{,}38$.

$\vartheta =$	0,0	6,0	12,7	25,4	38,0	49,0	60,0	68,7	75,4	81,2°
H beob. .	103	36,3	(4,8)	3,0	1,52	0,93	0,64	0,49	0,39	0,38
H ber. .	103	36,7	(12,2)	1,8	0,56	0,41	0,39	0,38	0,38	0,38
Differenz	0	− 0,4	(−7,4)	+1,2	+0,96	+0,52	+0,25	+0,11	+0,01	0,00

Tabelle 13. Seidenpapier in Ricinusöl ($[n_1 - n_2] = 0{,}08$).
$K = 2080$; $p = 0{,}78$; $M = 0{,}26$.

$\vartheta =$	0,0	5,6	11,1	22,3	33,8	44,0	52,9	60,6°
H beob. .	2080	26,0	(3,4)	1,29	0,57	0,40	0,31	0,26
H ber. .	2080	28,0	(0,66)	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Differenz	0	− 2,0	(+2,84)	+1,03	+0,31	+0,14	+0,05	0,00

Obwohl in einzelnen Fällen größere Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten zu bemerken sind, ersieht man doch

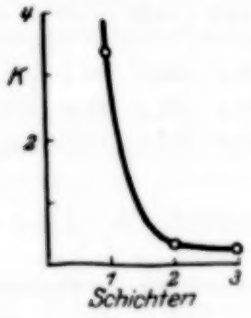


Fig. 8.

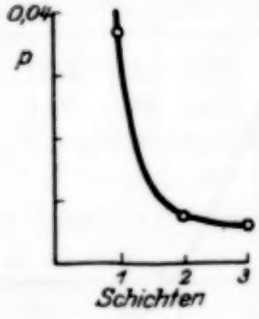


Fig. 9.

aus den Tabellen 9, 12 und 13, daß im allgemeinen die Formeln (1), (6) und (9) auch hier bestätigt werden.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Es wird eine Methode beschrieben, die Intensität des in verschiedenen Richtungen von einem optisch-inhomogenen Körper gestreuten Lichtes zu messen.

2. Es werden empirische Gesetzmäßigkeiten festgestellt, die den Zusammenhang zwischen der Intensität des gestreuten Lichtes, dem Ablenkungswinkel und den optischen Eigenschaften des betreffenden Körpers ausdrücken und mit den Beobachtungsergebnissen übereinstimmen.

3. Diese empirischen Gesetzmäßigkeiten erlauben auch eine theoretische Deutung, welche zu der Annahme führt, daß die mittlere Weglänge, die jeder Strahl im Körper durchläuft, dem Ablenkungswinkel dieses Strahles von der Primärrichtung proportional ist.

Moskau, Laboratorium für Physik der Farben und Farbstoffe, Plechanoff-Institut für Volkswirtschaft, November 1925.

Über die gequantelte Bewegung eines zweiatomigen Moleküls im Kramersschen Molekülmodell.

Von Erik Hallén in Uppsala.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1925.)

Es wird die Molekülbewegung in engem Anschluß an zwei Abhandlungen von Kramers[1]) und von Kramers und Pauli[2]) erörtert. Dabei wird gezeigt, daß der Grund nicht stichhaltig ist, nach welchem diese Verfasser alle anderen Bewegungen des zweiatomigen Moleküls als die Rotation um eine feste Achse verwerfen. Es dürfte vielmehr unter gewissen Umständen auch eine Bewegung stattfinden können, bei welcher die Ebene durch das Elektronenimpulsmoment und die Molekülachse um diese volle Umläufe macht. Die Energie als Funktion der Quantenzahlen wird für diesen Fall berechnet. Sie zeigt einen komplizierteren Verlauf als in dem von Kramers und Pauli als einzigen angegebenen Falle. Eine Prüfung an experimentellem Material ist nicht vorgenommen worden[3]).

Das Molekülmodell Kramers' besteht bekanntlich aus einem starren Körper, in dessen Innerm sich ein symmetrischer Kreisel bewegt. Kramers zeigt in einfacher Weise, daß das resultierende Impulsmoment in einem körperfesten Koordinatensystem die Schnittkurve einer Kugel mit einem Ellipsoid beschreibt. Von den Quantenbedingungen besagt die erste, daß das resultierende Impulsmoment J ein ganzes Vielfaches von $h/2\pi$ ist, die zweite, daß die auf der Kugel abgeschnittene Fläche ein ganzes Vielfaches von Jh ist.

Da es eine oder zwei Schnittlinien geben kann, so gibt es verschiedene Bewegungsmöglichkeiten. Es dürfte hier nicht unnötig sein, hervorzuheben, daß nach den Prinzipien der Quantentheorie jede Bewegungsart für sich gequantelt werden muß. Die Quantenzahlen allein legen die Bewegung und damit die Energie nicht eindeutig fest.

Kramers und Pauli[4]) benutzen das Kramerssche Modell für die Deutung der Bandenspektren zweiatomiger Moleküle. Dabei finden die Verfasser, daß, weil die eine Achse des Ellipsoids sehr kurz ist, die abgeschnittene Fläche sehr klein sein muß, und daher wegen der zweiten Quantenbedingung nur Null sein kann. Dies bedeutet, daß die einzige Bewegung, die bei dem zweiatomigen Molekül zulässig wäre, eine reine Rotation um die Impulsachse ist. Es wurde aber von Faxén (Privat-

[1]) H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 343, 1923.
[2]) H. A. Kramers und W. Pauli jr., ebenda **13**, 351, 1923.
[3]) Vergl. jedoch Zusatz am Ende.
[4]) A. a. O. S. 355.

mitteilung) darauf hingewiesen, daß der Beweis nur dann gültig ist, wenn es nur eine Schnittkurve zwischen der Kugel und dem Ellipsoid gibt. Wenn das Ellipsoid die Kugel durchschneidet, kommt es auf die Fläche an, die eine der beiden Schnittkurven von der Kugel abschneidet, und diese ist jetzt kein schmaler Streifen, sondern eine Kalotte, die nicht klein sein muß. In dem vorliegenden Aufsatz wird dieser von Kramers und Pauli nicht beachtete Fall, in dem das Ellipsoid die Kugel durchschneidet, behandelt.

Mit Kramers benutzen wir folgende Bezeichnungen:

A, B, C Hauptträgheitsmomente von Körper + Kreisel,

D Trägheitsmoment des Kreisels (für alle Achsen durch den Schwerpunkt gleich),

τ_1, τ_2, τ_3 Richtungskosinusse der Achse des Kreisels in bezug auf A, B, C,

p, q, r Komponenten der Winkelgeschwindigkeit des Körpers in bezug auf A, B, C,

J Gesamtimpulsmoment von Körper + Kreisel,

P, Q, R Komponenten von J bezogen auf A, B, C,

S die mit seiner Achse parallele konstante Komponente des Impulsmomentes des Kreisels,

$$S_1 = S\tau_1, \quad S_2 = S\tau_2, \quad S_3 = S\tau_3,$$

T kinetische Energie von Körper + Kreisel.

Nach Kramers[1]) gilt:

$$P^2 + Q^2 + R^2 = J^2 \tag{1}$$

$$\frac{P^2}{2A} + \frac{Q^2}{2B} + \frac{R^2}{2C} + \frac{1}{2}\frac{\left(\frac{S}{D} - \frac{P\tau_1}{A} - \frac{Q\tau_2}{B} - \frac{R\tau_3}{C}\right)^2}{\frac{1}{D} - \frac{\tau_1^2}{A} - \frac{\tau_2^2}{B} - \frac{\tau_3^2}{C}} = T \tag{2}$$

Aus der letzten Gleichung ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{(P-S_1)^2}{2A} + \frac{(Q-S_2)^2}{2B} + \frac{(R-S_3)^2}{2C} \\ &+ \frac{1}{2}\frac{\left(\frac{P-S_1}{A}\tau_1 + \frac{Q-S_2}{B}\tau_2 + \frac{R-S_3}{C}\tau_3\right)^2}{\frac{1}{D} - \frac{\tau_1^2}{A} - \frac{\tau_2^2}{B} - \frac{\tau_3^2}{C}} = T - \frac{S^2}{2D} \end{aligned}\right| \tag{3}$$

[1]) A. a. O. S. 344, 345.

Diese Größe $T - \frac{S^2}{2D} = E$ betrachten wir als „Molekülenergie", obwohl sie auch Bewegungsenergie der Elektronen enthält. Kramers und Kramers und Pauli benutzen nur die drei ersten Glieder dieses Ausdrucks. Dies ist berechtigt im drei- und mehratomigen Falle, wo D neben A, B und C vernachlässigt werden kann, und im Rotationsfall des zweiatomigen Moleküls, wo $Q - S_2 = 0$ und $R - S_3$ sehr klein sind, dagegen nicht im allgemeinen für das zweiatomige Molekül, wo D neben C nicht vernachlässigt werden darf, wenn C das Trägheitsmoment um die Molekülachse ist.

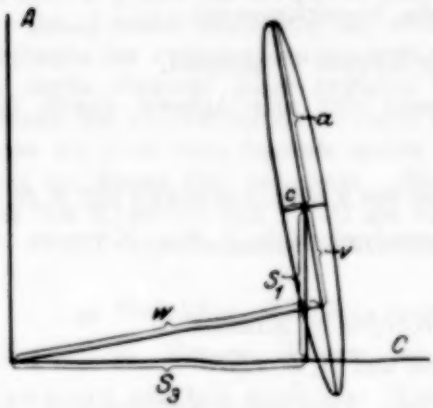


Fig. 1.

Betrachten wir jetzt den Fall, in dem das Ellipsoid (2) die Kugel (1) durchschneidet. Um die Energie E einer gequantelten Bewegung zu berechnen, haben wir die abgeschnittene Kugelfläche zu suchen und gleich einem ganzen Vielfachen von $J.h$ zu setzen. Wie dies ganz allgemein durchzuführen ist, hat Kramers[1]) angedeutet. Hier können wir jedoch einfacher vorgehen. Wir setzen nach Kramers und Pauli[2]) $\tau_2 = 0$, $A = B$ und erhalten aus (3)

$$E = \frac{(P-S_1)^2}{2A} \cdot \frac{C - D\tau_3^2}{C - D\tau_3^2 - C\frac{D}{A}\tau_1^2} + \frac{Q^2}{2B}$$

$$+ \frac{(R-S_3)^2}{2C} \cdot \frac{C - C\frac{D}{A}\tau_1^2}{C - D\tau_3^2 - C\frac{D}{A}\tau_1^2} + \frac{D}{A} \cdot \frac{(P-S_1)(R-S_3)}{C - D\tau_3^2 - C\frac{D}{A}\tau_1^2} \cdot \tau_1\tau_3.$$

Der Fall $\tau_3 = 1$ ist bekanntlich trivial und kann ausgeschlossen werden. Wenn man beachtet, daß C und D neben A und B klein sind, erhält man die Bestimmungsstücke des Ellipsoids (vgl. Fig. 1): die Halbachsen

$$\left.\begin{aligned} a &= \sqrt{2AE}\left(1 - \frac{D\tau_1^2}{2A} + \cdots\right) \\ b &= \sqrt{2BE} \\ c &= \sqrt{2(C - D\tau_3^2)E}\left(1 - \frac{D^2\tau_1^2\tau_3^2}{2A(C - D\tau_3^2)} + \cdots\right); \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

[1]) A. a. O. S. 348, Anm. 3.
[2]) Ebenda S. 353.

die Länge der Normalen vom Koordinatenanfang auf die Mittelebene der Ellipsoidscheibe

$$w = S_3 + \frac{D\tau_1\tau_3}{A} S_1 + \cdots; \tag{5}$$

den Abstand vom Zentrum des Ellipsoids bis zum Fußpunkt dieser Normalen

$$v = S_1 - \frac{D\tau_1\tau_3}{A} S_3 + \cdots \tag{6}$$

Da wir nur eine Genauigkeit von $\frac{\text{Elektronenmasse}}{\text{Atommasse}}$ erstreben, können wir uns mit dem Hauptglied begnügen. Nur in w muß auch das erste Korrektionsglied mitgenommen werden.

Gesucht wird der sphärische Flächenstreifen F_1 zwischen der Ellipsoidfläche und der Mittelebene des Ellipsoids.

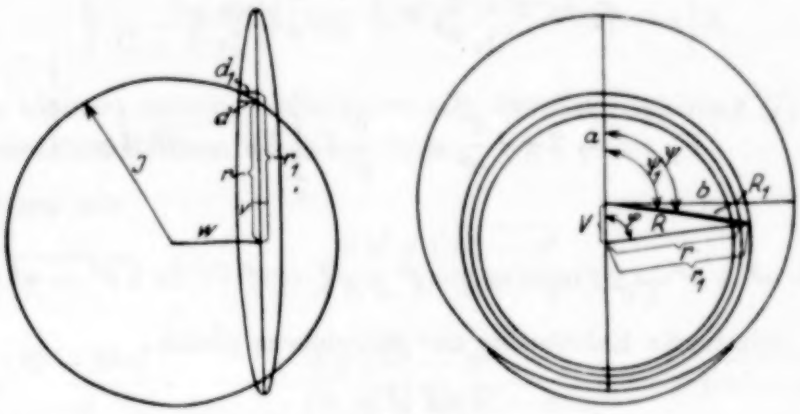


Fig. 2.

Wenn φ den Winkel in der Mittelebene und d_1 die dazugehörige Höhe des Streifens bezeichnen (vgl. Fig. 2), so wird

$$F_1 = \int_0^{2\pi} d_1 J \, d\varphi.$$

Nach der Figur ist [1])

$$d_1 = c\sqrt{1 - \frac{R_1^2\cos^2\psi_1}{a^2} - \frac{R_1^2\sin^2\psi_1}{b^2}};$$

$$d = c\sqrt{1 - \frac{R^2\cos^2\psi}{a^2} - \frac{R^2\sin^2\psi}{b^2}}.$$

[1]) R und r sind natürlich nicht mit den früher benutzten zu verwechseln.

Mit genügender Genauigkeit ist $b = a$, weshalb

$$d_1 = c\sqrt{1-\frac{R_1^2}{a^2}};\quad d = c\sqrt{1-\frac{R^2}{a^2}}.$$

$$d_1 = c\sqrt{1-\frac{R^2}{a^2}+\frac{R^2-R_1^2}{a^2}} = c\sqrt{1-\frac{R^2}{a^2}}\left(1+\frac{R^2-R_1^2}{2(a^2-R^2)}+\cdots\right)$$

$$= d+\frac{c^2}{a^2}\frac{R^2-R_1^2}{2d}.$$

Nun ist

$$R^2-R_1^2 = r^2-r_1^2-2v(r-r_1)\cos\varphi \sim 2(r-r_1)(r-v\cos\varphi),$$

weiter

$$\frac{r_1-r}{d} \sim \frac{w}{r}$$

und folglich

$$d_1 = d-\frac{c^2}{a^2}w+\frac{c^2}{a^2}\frac{w}{r}v\cos\varphi$$

und

$$F_1 = -2\pi J\frac{c^2}{a^2}w+\frac{c}{a}J\int_0^{2\pi}\sqrt{a^2-R^2}\,d\varphi.$$

Da

$$R^2 = v^2+r^2-2rv\cos\varphi = v^2+J^2-w^2-2v\sqrt{J^2-w^2}\cos\varphi,$$

und die sphärische Kalotte bis zur Mittelebene gleich

$$2\pi J(J-w)$$

ist, so ist die von der linken Schnittkurve abgeschnittene sphärische Fläche

$$F = F_1+2\pi J(J-w) = J\left\{2\pi J-2\pi w\left(1+\frac{c^2}{a^2}\right)\right.$$

$$\left.+\frac{c}{a}\int_0^{2\pi}\sqrt{a^2-J^2-v^2+w^2+2v\sqrt{J^2-w^2}\cos\varphi}\,d\varphi\right\}.$$

Führen wir hier die Ausdrücke 4, 5, 6 ein, sowie die Quantenbedingungen

$$J = \frac{m}{2\pi}h,$$

$$F = n_1 J h,\quad m-n_1 = n,$$

und die von Kramers und Pauli [1]) ebenfalls benutzten Ausdrücke

$$S_1 = \frac{\varrho}{2\pi} h,$$

$$S_3 = \frac{\sigma}{2\pi} h,$$

so bekommen wir zur Bestimmung der „Molekülenergie“ E die Gleichung

$$\int_0^{2\pi} \sqrt{2AE - \frac{h^2}{4\pi^2}(m^2 + \varrho^2 - \sigma^2) + \frac{h^2}{2\pi^2}\varrho\sqrt{m^2 - \sigma^2}\cos\varphi}\, d\varphi$$

$$= \sqrt{\frac{A}{C - D\tau_3^2}}\left\{\left(\sigma + \varrho\frac{D\tau_1\tau_3}{A}\right)\left(1 + \frac{C - D\tau_3^2}{A}\right) - n\right\} h. \qquad (7)$$

Weil $\varrho\,\tau_3 = \sigma\,\tau_1$, so kann die rechte Seite auch geschrieben werden:

$$\sqrt{\frac{A}{C - D\tau_3^2}}\left\{\sigma\left(1 + \frac{C + D(\tau_1^2 - \tau_3^2)}{A}\right) - n\right\} h.$$

Für die kleinere rechte Schnittkurve gilt dieselbe Gleichung (7) mit entgegengesetztem Zeichen der einen Seite.

Setzen wir

$$\beta = \frac{2h^2\varrho\sqrt{m^2 - \sigma^2}}{8\pi^2 AE - h^2(m^2 + \varrho^2 - \sigma^2)},$$

$$g = \frac{C - D\tau_3^2}{A} \cdot \frac{2\varrho\sqrt{m^2 - \sigma^2}}{\left\{\sigma - n + \sigma\dfrac{C + D(\tau_1^2 - \tau_3^2)}{A}\right\}^2} = f\sqrt{m^2 - \sigma^2}, \qquad (8)$$

so erhalten wir

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\left(m^2 - \sigma^2 + \varrho^2 + \frac{1}{\beta}2\varrho\sqrt{m^2 - \sigma^2}\right), \qquad (9)$$

wobei β eine Funktion von m ist, die gegeben wird durch die Gleichung

$$g\left(\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\sqrt{1 + \beta\cos\varphi}\, d\varphi\right)^2 = \beta. \qquad (10)$$

Wenn g von Null bis $\frac{\pi^2}{8}$ wächst, wächst β monoton von Null bis 1. Den näheren Verlauf zeigt Fig. 3. Damit das Ellipsoid die Kugel durch-

[1]) A. a. O., S. 355.

schneidet, muß $\beta < 1$ oder $g < \frac{\pi^2}{8}$ sein. Es gibt somit für m eine obere Grenze M:

$$\sqrt{M^2 - \sigma^2} = \frac{\pi^2}{8} \cdot \frac{1}{f}. \tag{8'}$$

Wenn m nicht zu nahe an M kommt, empfiehlt sich für $\frac{1}{\beta}$ eine Reihenentwicklung, die dadurch erhalten wird, daß man das Integral

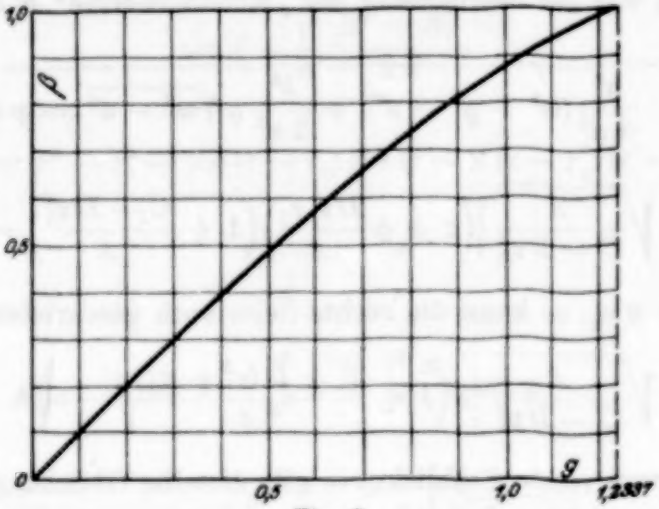


Fig. 3.

in (10) entwickelt und für β einen Potenzreihenansatz macht. Wir erhalten so

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{g} + \frac{1}{8} g + \frac{5}{512} g^3 + \frac{9}{4096} g^5 + 0{,}000\,701\, g^7 + 0{,}000\,266\, g^9 + 0{,}000\,113\, g^{11},$$

und unter Berücksichtigung von (8)

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\left\{m^2 - \sigma^2 + \varrho^2 + 2\varrho\left[\frac{1}{f} + \frac{1}{8} f (m^2 - \sigma^2) + \frac{5}{512} f^3 (m^2 - \sigma^2)^2 + \frac{9}{4096} f^5 (m^2 - \sigma^2)^3 + 0{,}000\,701\, f^7 (m^2 - \sigma^2)^4 + 0{,}000\,266\, f^9 (m^2 - \sigma^2)^5 + 0{,}000\,113\, f^{11} (m^2 - \sigma^2)^6 + \cdots\right]\right\}. \tag{11}$$

Diese Funktion enthält im Gegensatz zum Rotationsfall nur gerade Potenzen von m. Ihr Verhalten wird wesentlich von dem Werte von f bestimmt. Im allgemeinen wird dieser nach (8) sehr klein sein, von der Größenordnung $\frac{\text{Elektronenmasse}}{\text{Atommasse}}$; die Reihe für $\frac{1}{\beta}$ ist also in diesem Falle sehr rasch konvergent und

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\left\{m^2 - \sigma^2 + \varrho^2 + \frac{2\varrho}{f} + \frac{\varrho f}{4}(m^2 - \sigma^2)\right\}. \tag{12}$$

Wegen des großen Gliedes $\frac{h^2}{8\pi^2 A} \cdot \frac{2\varrho}{f}$ wird E von derselben Größenordnung wie T sein. Es ist zu bemerken, daß dabei der wesentliche Teil der „Molekülenergie“ E Bewegungsenergie der Elektronen ist, denn von den Rotationskomponenten p, q, r des Moleküls kann bei mäßigem Impulsmoment $J = \frac{m}{2\pi} h$ nur die Komponente r um die Molekülachse groß sein. Diese wird folglich von der Größenordnung der Elektronengeschwindigkeit sein, was nur bei hoher Anregung denkbar wäre.

Anders verhält es sich, wenn σ in der Nähe einer ganzen Zahl n liegt. Dann werden $\frac{1}{f}$ und M von mäßigem Betrage. Wenn m gegen M klein ist, gilt jedoch (12) in erster Annäherung.

Daher wird:

$$E_{m+1} - E_m = \frac{h^2}{4\pi^2 A}\left(m + \frac{1}{2}\right)\left(1 + \frac{\varrho f}{4}\right),$$

was bis auf den letzten Faktor mit der Formel des einfachen Hantelmodells übereinstimmt.

Für größere m-Werte versagt die Formel (12), in der Nähe von M auch (11). Wir versuchen deshalb direkt $E_{m+1} - E_m$ aus (9) und (10) zu bilden:

$$E_{m+1} - E_m = \frac{h^2}{4\pi^2 A}\left(m + \frac{1}{2} + \gamma(m') \cdot \varrho\right);\ m < m' < m + 1, \quad (13)$$

wobei

$$\gamma = \frac{d}{dm}\left(\frac{1}{\beta}\sqrt{m^2 - \sigma^2}\right).$$

Statt β führen wir die neue Größe k ein

$$\beta = \frac{k^2}{2 - k^2}.$$

Dabei genügt k wegen (8), (8'), (10) der Gleichung

$$\frac{k^2}{E^2} = \sqrt{\frac{m^2 - \sigma^2}{M^2 - \sigma^2}};\quad E = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 x}\, dx. \quad (10')$$

Durch Differentiation erhält man

$$\frac{dk^2}{dm} = \frac{m}{m^2 - \sigma^2} \cdot \frac{k^2 E}{K};\quad K = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{dx}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 x}},$$

$$\gamma = \frac{d}{dm}\left\{\left(\frac{2}{k^2} - 1\right)\sqrt{m^2 - \sigma^2}\right\} = \frac{m}{\sqrt{m^2 - \sigma^2}}\left\{\frac{2(K - E)}{k^2 K} - 1\right\}.$$

Mit Ausnahme der kleinsten m-Werte können wir einfacher in erster Annäherung setzen:

$$\gamma = \frac{2(K-E)}{k^2 K} - 1; \quad \frac{k^2}{E^2} = \frac{m}{M}\,^{1}).$$

γ ist also eine bestimmte Funktion des Verhältnisses zwischen der Quantenzahl m und deren oberer Grenze. Das Aussehen dieser Funktion zeigt Fig. 4, sowie nachstehende Tabelle. Weil sich γ im Intervall

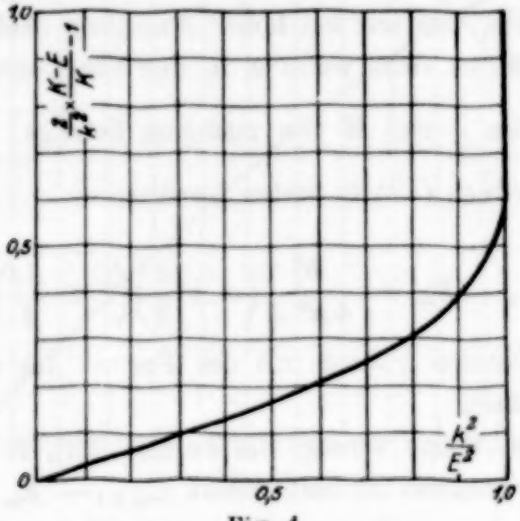


Fig. 4.

$m + 1 \to m$ sehr nahe linear verhält, kann $m' = m + \frac{1}{2}$ gesetzt werden. Nur für den letzten Sprung $m_{max} \to m_{max} - 1$, wo m_{max} die größte ganze Zahl, kleiner als M ist, wird dies nicht erlaubt sein.

Tabelle [2]).

$\frac{k^2}{E^2}$	$\frac{2(K-E)}{k^2 K} - 1$	$\frac{k^2}{E^2}$	$\frac{2(K-E)}{k^2 K} - 1$	$\frac{k^2}{E^2}$	$\frac{2(K-E)}{k^2 K} - 1$	$\frac{k^2}{E^2}$	$\frac{2(K-E)}{k^2 K} - 1$
0,0	0,0	0,65	0,2267	0,92	0,4074	0,99	0,5560
0,1	0,0309	0,7	0,2506	0,93	0,4197	0,995	0,5905
0,2	0,0623	0,75	0,2769	0,94	0,4334	0,996	0,6004
0,3	0,0946	0,8	0,3066	0,95	0,4488	0,997	0,6124
0,4	0,1285	0,85	0,3416	0,96	0,4666	0,998	0,6284
0,5	0,1648	0,90	0,3855	0,97	0,4879	0,999	0,6527
0,6	0,2048	0,91	0,3960	0,98	0,5153	1,0	1,0

[1]) Statt (9) kann man die „Molekülenergie" schreiben

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\left(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \varrho\right)^2 + \frac{h^2}{2\pi^2 A} \cdot \frac{\varrho}{k^2}\sqrt{m^2 - \sigma^2}.$$

Es ist somit bei gegebenen Impulsmomenten J und S die Energie bei dieser Bewegung größer, und zwar um das zweite Glied, das immer positiv ist, als in dem von Kramers und Pauli angegebenen Falle.

[2]) Die Berechnung gründet sich auf M. Legendre, Traité des Fonctions Elliptiques, tome II, Paris 1826, Table I.

Wir finden also für das zweiatomige Molekül, daß Kramers' Molekülmodell neben dem von Kramers und Pauli angegebenen Rotationsspektrum

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 A}\left(m + \frac{1}{2} - \varrho\right)$$

auch ein anderes, dessen Frequenz

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 A}\left(m + \frac{1}{2} + \gamma\varrho\right)$$

ist, zuläßt, wo γ in angegebener Weise von m abhängt. Damit das letztere ohne zu hohe Rotationsgeschwindigkeit um die Molekülachse vorkommen kann, muß die mit der Molekülachse parallele Komponente des Elektronenimpulsmomentes sich in der Nähe von $\frac{n}{2\pi}\cdot h$ befinden (n ganze Zahl oder Null). Dabei gibt es auch eine gewisse für m erreichbare Zahl M, oberhalb welcher nur das Kramers- und Paulische Spektrum existiert. Die von Kratzer[1]) und Kramers und Pauli[2]) gegebene Deutung der gebrochenen Laufzahl ist der hier behandelten Bewegung nicht zugänglich. Es sei jedoch bemerkt, daß, wenn die Molekülbewegung die Elektronenbewegung direkt beeinflußt, etwa σ ein wenig ändert, der Verlauf der Funktion γ sehr gestört wird. Sie wird dann im allgemeinen mit abnehmendem Argument nicht mehr Null, sondern irgend einem endlichen Wert zustreben.

In dem Falle, in dem A, ϱ, σ, f als im Anfangs- und Endzustand verschieden vorausgesetzt werden müssen, dem sichtbaren Gebiet, ergibt sich wegen (12) für ν bei nicht zu hohen m-Werten eine in m quadratische Form.

Zusatz bei der Korrektur: Das von G. Eriksson und E. Hultén[3]) neulich untersuchte Bandenspektrum des Aluminiumhydrids zeigt die wesentlichen Züge des hier behandelten Spektrums: Die Serien hören unerwartet auf, die Linienabstände wachsen gegen das Ende anomal und die letzten Linien sind diffus. Auch Mulliken[4]) hat ein plötzlich abbrechendes Band bei CaH beobachtet. Eriksson und Hultén geben freilich eine ganz andere Deutung dieses Phänomens: beginnende Dissoziation des Moleküls.

Uppsala, November 1925.

---

[1]) A. Kratzer, Münch. Ber. 1922, S. 111.
[2]) A. a. O. S. 357.
[3]) ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925.
[4]) Phys. Rev. **25**, 509, 1925.

Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 10. Dezember 1925.)

I. Die Wärmebewegung der Atome in festen kristallinischen Körpern wird analysiert — auf Grund der Joffé schen Vorstellung der partiellen Dissoziation — und quantitativ charakterisiert durch Wahrscheinlichkeiten, die sich auf die Dissoziation der Atome, ihre Verschiebung im Zwischengitterraum und die Wiedervereinigung mit leeren Plätzen beziehen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Größe wird näherungsweise bestimmt und daraus die elektrische Leitfähigkeit von binären Salzen als Funktion der Temperatur berechnet. II. Die Wärmebewegung in Flüssigkeiten wird mit der Bewegung der dissoziierten Atome in Kristallen identifiziert und durch Anwendung des Stokesschen Gesetzes auf die Flüssigkeitsatome der Viskositätskoeffizient von einfachen Flüssigkeiten (wie Hg) richtig — hinsichtlich der Größenordnung und Temperaturabhängigkeit — berechnet.

I. Feste Körper.

§ 1. Nach der üblichen Vorstellung besteht die Wärmebewegung im festen Zustande in Schwingungen der Atome (oder Ionen) um gewisse feste Gleichgewichtslagen, die ein für den betreffenden Körper charakteristisches Raumgitter bilden.

Dieses Bild ist aber sicher unvollkommen. Die Erscheinung der Diffusion, die bei der Mischkristallbildung und vermittelst radioaktiver Isotope beobachtet werden kann, beweist nämlich in ganz unzweifelhafter Weise, daß die schwingenden Atome eines festen Körpers ihre Gleichgewichtslage, d. h. ihre Plätze im Kristallgitter, wechseln können.

Diesen „Platzwechsel“ kann man sich nun in zweifacher Weise vorstellen — entweder als einen direkten Übergang der betreffenden Atome von gewissen Punkten des Kristallgitters zu anderen (nächstliegenden), oder als einen indirekten Übergang, bei dem jedes Atom sich eine Zeitlang außerhalb der normalen Gitterpunkte, also im „Zwischengitterraum“, bewegt, bis es eine neue Gleichgewichtslage, welche mit einem anderen Punkte des Kristallgitters zusammenfällt, annimmt.

Nach der ersten Vorstellung, die von v. Hevesy herrührt, sollte der Platzwechselvorgang durch eine gleichzeitige Verschiebung einer Kette von Atomen (oder Ionen) geschehen. Dabei könnten diese Ketten geschlossen oder ungeschlossen sein. Im ersteren Falle hätte man es mit „zyklischen Verschiebungen“ zu tun, die die äußere Begrenzung des Körpers nicht beeinflussen. Im letzteren Falle würde die Kette der sich

verschiebenden Atome auf der Körperoberfläche beginnen und enden; dies würde offenbar dem Stromdurchgang durch einen elektrolytisch leitenden Kristall entsprechen. Wir müßten uns also nach Hevesy vorstellen, daß beim Elektrizitätsdurchgang durch einen heteropolaren Kristall die Ionen sich nicht unabhängig voneinander in Richtung des Feldes verschieben, sondern daß jedesmal eine Kette, die aus Milliarden von Ionen gleichen Vorzeichens gebildet ist, als Ganzes um einen Schritt vorrückt.

Das wäre eine recht monströse Vorstellung, und es ist das Verdienst A. Joffés klar festgestellt zu haben, daß der Elektrizitätsdurchgang in dielektrischen Kristallen ganz anders geschieht. A. Joffé hat nämlich gezeigt, daß nicht alle Ionen (wie bei Hevesy) an dem Elektrizitätstransport direkt teilnehmen, sondern nur solche, die als „dissoziiert" betrachtet werden können. Dabei ist gemeint, daß ein Teil der Ionen dauernd außerhalb der normalen Gleichgewichtslagen, die den Kristallgitterpunkten entsprechen, bleibt, und daß nur diese Ionen beweglich sind (also die Rolle der „freien Elektronen" in Metallleitern spielen).

Es gelang A. Joffé, aus seinen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Quarz den Dissoziationsgrad des Kristallgitters zu berechnen und ihn von der Beweglichkeit der einzelnen (dissoziierten) Ionen zu trennen[1]). Er hat ferner gezeigt, daß auch fremde Ionen durch ein gegebenes Kristallgitter hindurchgehen können, ohne dieses zu stören. Daraus erhellt, daß außerhalb der um die Kristallgitterpunkte schwingenden Ionen noch ein sehr großer Raum zur Verfügung steht. In diesem „Zwischengitterraum" müssen sich also die dissoziierten Ionen (oder Atome) auch bei Abwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes bewegen.

§ 2. Wird ein fester Körper in einem ganz evakuierten Raume eingeschlossen, so muß er schneller oder langsamer verdampfen. Dies bedeutet, daß die Atome, welche die Oberfläche des Körpers bilden, sich früher oder später von ihren Plätzen losreißen und in den äußeren Raum hineinfliegen.

Wenden wir uns den inneren Atomen zu, so müssen wir ein ähnliches Bild erwarten; nur ist der äußere Raum hier durch den Zwischengitterraum zu ersetzen. Dem Dissoziationsvorgang muß offenbar eine gewisse Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden; diese Wahrscheinlichkeit, auf ein bestimmtes Atom und die Zeiteinheit bezogen, wollen wir

[1]) Ann. d. Phys. **72**, 481, 1923. Siehe auch Rapports du IV Congrès Solvay, 1924.

mit α bezeichnen und als eine noch unbestimmte Funktion der Temperatur betrachten. Es sei bemerkt, daß sie viel größer sein muß als die entsprechende Wahrscheinlichkeit für den Verdampfungsvorgang, da im letzteren Falle die zum totalen Losreißen eines Atoms notwendige Energie größer ist als bei der Dissoziation.

Was nun die dissoziierten Atome anbetrifft, so kann man sich vorstellen, daß ihre Wärmebewegung entweder in einem einfachen kontinuierlichen „Kriechen" in dem Zwischengitteraum besteht, oder daß sie, ebenso wie die undissoziierten (gebundenen) Atome, an gewissen Gleichgewichtslagen im komplementären „Zwischenraumgitter" haften, also um diese „irregulären" Gleichgewichtslagen schwingen und nur nach einer vielleicht recht großen Anzahl von Schwingungen nach einer anderen nächstliegenden irregulären Gleichgewichtlage übergehen. Diese letzte Vorstellung scheint mir die richtige zu sein, da die Beweglichkeit der dissoziierten Atome so klein ist, daß die Zeit, welche für eine elementare Verrückung notwendig ist, sich im allgemeinen als ein sehr großes Vielfaches der Schwingungsperiode ergibt.

Dementsprechend wollen wir neben α die Losreißungswahrscheinlichkeit α' für ein dissoziiertes Atom (oder Ion) einführen; α' bedeutet also die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein um eine irreguläre Gleichgewichtslage schwingendes Atom sich innerhalb der Zeiteinheit losreißen und (praktisch momentan) zu einer nächstliegenden auch irregulären Gleichgewichtslage übergehen wird. (Selbstverständlich muß α' viel größer als α sein.)

In solcher Weise wird ein dissoziiertes Atom im ganzen Kristall herumwandern, bis es auf eine leere Stelle des Kristallgitters trifft, welche es dann besetzen wird. Mit diesem Akte, den wir als „Assoziation" bezeichnen werden, kommt ein Vorgang zu Ende, der einem eigentlichen „Platzwechsel" (in Hevesyschem Sinne) entspricht. Der Platzwechsel der Atome im Kristallgitter muß also durch eine sehr lange Reihe von elementaren Verrückungen im Zwischengitterraum verwirklicht werden.

Bevor wir diese Vorstellungen präzisieren, müssen wir noch die folgende Erscheinung betrachten. — Es sei A ein freier (leerer) Platz des Kristallgitters. Die diesen Platz umgebenden „gebundenen" (nicht dissoziierten) Atome können — wie alle anderen — aus ihren Gleichgewichtslagen losgerissen werden. Es ist aber dabei möglich, daß eines von ihnen nicht in den Zwischengitterraum — also in eine irreguläre Gleichgewichtslage — übergeht, sondern sogleich den erwähnten leeren Platz übernehmen wird. Diesen Vorgang, dessen Wahrscheinlichkeit wir

mit α'' bezeichnen wollen, kann man am besten als eine elementare Verrückung des leeren Platzes auffassen.

§ 3. Wir sehen also, daß die Wärmebewegung in einem festen kristallinischen Körper sich im allgemeinen aus den folgenden Bewegungstypen zusammenstellt:

1. Die Schwingung der Atome um ihre (reguläre oder irreguläre) Gleichgewichtslage.
2. Die Dissoziation der gebundenen Atome.
3. Die Wanderung der dissoziierten Atome (durch elementare Verrückungen im Zwischengitterraum).
4. Die Assoziation der dissoziierten Atome.
5. Die Wanderung der freien (leeren) Plätze.

Für 2., 3. und 5. haben wir schon gewisse quantitative Maße in den (noch unbestimmten) Wahrscheinlichkeiten $\alpha, \alpha', \alpha''$ gefunden. Um 4. quantitativ zu beschreiben, wollen wir annehmen, daß es eine gewisse Wahrscheinlichkeit β gibt für das Zusammentreffen eines dissoziierten Atoms mit einem leeren Platze. Da die Wanderung der dissoziierten Atome und der leeren Plätze ganz ungeordnet ist, so muß diese Wahrscheinlichkeit dem Produkt ihrer Anzahl (n' bzw. n'') pro Volumeneinheit proportional sein. Wir haben also

$$\beta = \gamma n' n'', \tag{1}$$

wo γ ein Koeffizient ist, der ebenso wie α, α' und α'' nur von der Temperatur abhängt.

Im einfachsten Falle, wenn die dissoziierten Atome sich im Kristall gleichmäßig verteilen, kann man $n'' = n'$ setzen und folglich

$$\beta = \gamma n'^2. \tag{1a}$$

Die zeitliche Änderung von n' ($= n''$) muß im allgemeinen (im nicht stationären Zustand) durch die folgende Differentialgleichung bestimmt werden:

$$\frac{dn'}{dt} = \alpha(n_0 - n') - \gamma n'^2, \tag{2}$$

wo n_0 die totale Anzahl der Atome in der Volumeneinheit bedeutet; $n = n_0 - n'$ ist also die Anzahl der gebundenen (nicht dissoziierten) Atome pro Volumeneinheit.

Im stationären Zustand hat man nach (2)

$$\gamma n'^2 + \alpha n' - \alpha n_0 = 0,$$

das heißt

$$n' = \frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4\gamma\alpha n_0}}{2\gamma}. \tag{3}$$

Ist die Anzahl der dissoziierten Atome in bezug auf n_0, also der Dissoziationsgrad $\frac{n'}{n_0} = \nu$ sehr gering, so kann man (3) durch die angenäherte Gleichung

$$n' \simeq \sqrt{\frac{\alpha n_0}{\gamma}} \tag{3a}$$

oder

$$\frac{n'}{n_0} = \nu = \sqrt{\frac{\alpha}{\gamma n_0}} \tag{3b}$$

ersetzen.

Zum Schluß dieses Paragraphen sei bemerkt, daß die dargestellte Auffassung des Dissoziationsvorgangs in festen Körpern eine auffallende Analogie mit dem Dissoziationsvorgang in zweiatomigen Gasen (oder Lösungen) zeigt. Dabei spielen die leeren Plätze eine mit den dissoziierten Atomen gleichberechtigte Rolle: der Assoziationsprozeß wird nämlich als eine Vereinigung von zwei selbständigen Dingen — einem dissoziierten Atom und einem leeren Platz — betrachtet.

Wegen der oben erwähnten Beweglichkeit der leeren Plätze (sofern sie tatsächlich realisiert wird), kann man sie als eine Art „negativer Atome" — die aber im Gegensatz zu den reellen Atomen nicht dissoziiert werden können — behandeln.

§ 4. Die Abhängigkeit der Größen α, α', α'' und γ von der Temperatur kann durch eine Formel bestimmt werden, die ich in Verbindung mit einer Theorie der Adsorptionserscheinungen aufgestellt habe [und auf den Dissoziationsvorgang in Kristallen schon damals anzuwenden versuchte][1]). Diese Formel lautet:

$$\frac{1}{\alpha} = \tau = \tau_0 e^{\frac{U_0}{kT}}, \tag{4}$$

wo τ die mittlere Verweilzeit eines gebundenen Atoms, τ_0 die Periode seiner freien (Wärme-) Schwingungen und U_0 die Arbeit, welche erforderlich ist, um es aus seiner (regulären) Gleichgewichtslage in den Zwischengitterraum zu entfernen, bedeuten. Die obige Formel zeigt also, daß die Anzahl Schwingungen, die ein gebundenes Atom um seine (reguläre) Gleichgewichtslage macht, durchschnittlich gleich $e^{\frac{U_0}{kT}}$ ist[2]).

---

[1]) ZS. f. Phys. **26**, 117, 1924.

[2]) Wenn dies auch nicht genau gilt, so ist es doch sicher, daß die Temperaturabhängigkeit von τ im großen und ganzen durch Gleichung (4) richtig wiedergegeben wird und daß der Koeffizient τ_0 die Größenordnung der Periode der freien Schwingungen hat.

Wir wollen eine ganz analoge Formel für die mittlere Anzahl der Schwingungen eines dissoziierten Atoms um irgend eine irreguläre Gleichgewichtslage annehmen, also α' durch die folgende Gleichung bestimmen:

$$\frac{1}{\alpha'} = \tau' = \tau_0' e^{\frac{U_0'}{kT}}. \tag{4a}$$

Die physikalische Bedeutung der Energie U_0' bleibt dabei etwas unklar, da die Energie eines dissoziierten Atoms in zwei verschiedenen (irregulären) Gleichgewichtslagen durchschnittlich denselben Wert hat. Es ist natürlich anzunehmen, daß U_0' gleich ist der Arbeit, die aufgewandt werden muß, um ein in einer irregulären Gleichgewichtslage ruhendes Atom zur Grenze eines nächstliegenden Gebiets derselben Art zu bringen. U_0' muß offenbar klein in bezug auf U_0 sein (was $\alpha' \gg \alpha$ bei $\tau_0 \simeq \tau_0'$ entspricht).

Eine Formel desselben Typus wie (4) und (4a) muß offenbar für α'' bestehen, also

$$\frac{1}{\alpha''} = \tau'' = \tau_0'' e^{\frac{U_0''}{kT}}, \tag{4b}$$

wo aber den Größen τ_0'' und U_0'' keine anschauliche mechanische Bedeutung zukommt.

Was nun den Koeffizienten γ anbetrifft, so kann man ihn näherungsweise folgendermaßen bestimmen. Es sei ϱ der „effektive Durchmesser" eines Atoms. Dabei ist gemeint, daß das Zusammentreffen eines dissoziierten Atoms mit einem leeren Platze — also eine Assoziation — nur dann stattfindet, wenn der Abstand ihrer Zentren voneinander $=$ oder $< \varrho$ ist. Legt das dissoziierte Atom bei seiner Wanderung im Zwischengitterraum einen Weg L zurück, so beschreibt sein „effektiver Querschnitt" $\sigma = \pi \varrho^2$ ein Volumen vom Betrage $\pi \varrho^2 L = \sigma L$. Die mittlere Weglänge $\bar{L}$, die einem Assoziationsakt entspricht, muß offenbar durch die Gleichung

$$n'' \sigma \bar{L} = 1 \tag{5}$$

bestimmt werden (ebenso wie die freie Weglänge in der kinetischen Gastheorie, wenn von der Bewegung der Moleküle abgesehen wird).

Dieser Weg $\bar{L}$ wird schrittweise zurückgelegt, indem jeder Schritt eine elementare Verrückung um die Strecke δ bedeutet, welche gleich dem Abstand zwischen zwei nächstliegenden irregulären Gleichgewichtslagen im Zwischenraumgitter — also ungefähr gleich dem Abstand zwischen zwei Nachbaratomen im normalen (undissoziierten) Kristallgitter — ist. Die entsprechende elementare Zeit muß offenbar (im Mittel) mit der Verweilzeit τ' zusammenfallen. Die mittlere Geschwindigkeit v,

mit welcher ein dissoziiertes Atom sich im Zwischengitterraum bewegt, wird also gleich

$$v = \frac{\delta}{\tau'} = \frac{\delta}{\tau_0'} e^{-\frac{U_0'}{kT}}. \tag{6}$$

Der Weg $\bar{L}$ muß daher in einer Zeit $t = \frac{\bar{L}}{v} = \frac{\tau'}{n'' \sigma \delta}$ zurückgelegt werden. Daraus ergibt sich leicht, daß die Anzahl der Assoziationsakte pro Zeit und Volumeneinheit gleich

$$n' \cdot \frac{1}{t} = n' n'' \frac{\sigma \delta}{\tau'}$$

sein muß. Vergleichen wir diese Formel mit (1), so bekommen wir den folgenden Ausdruck für den Koeffizienten γ:

$$\gamma = \frac{\sigma \delta}{\tau'}. \tag{7}$$

Das Produkt $\sigma \delta$ ist seiner Größenordnung nach gleich dem Volumen, das einem Atom des betrachteten Kristalls zukommt. Wir können dementsprechend

$$\sigma \delta = \frac{g}{n_0}$$

setzen, wo g einen Zahlenkoeffizienten von der Größenordnung 1 bedeutet, und daher (7) in der folgenden Form umschreiben:

$$\gamma = \frac{g}{n_0 \tau'}. \tag{7a}$$

Setzt man diesen Wert von γ in (3b) ein, so wird

$$v \simeq \sqrt{\frac{\tau'}{g \tau}} = \sqrt{\frac{\tau_0'}{g \tau_0}} e^{-\frac{U_0 - U_0'}{2kT}}. \tag{8}$$

Es scheint ferner interessant, die obigen Formeln auf den Fall der Einstellung des stationären Zustandes anzuwenden. Beschränken wir uns auf kleine Dissoziationsgrade, so wird nach (2)

$$\frac{dn'}{dt} \simeq \alpha n_0 - \gamma n'^2$$

und folglich, wie leicht einzusehen:

$$\gamma (t + c) = \frac{1}{2k} \lg \left| \frac{k + n'}{k - n'} \right|,$$

wo $k = \sqrt{\frac{\alpha n_0}{\gamma}} = \frac{n_0}{v}$ [nach (7a) und (8)], also $\frac{1}{k}$ = dem normalen, dem stationären Zustand entsprechenden Werte von n' ist. Bezeichnet

man diesen Normalwert von n' mit $\bar{n}'$ und beachtet, daß $\gamma k = \sqrt{\tau\tau'}$, so kann man die obige Formel in die Gestalt bringen

$$\frac{2}{\sqrt{\tau\tau'}}(t+c) = \lg \frac{1 + n'/\bar{n}'}{|1 - n'/\bar{n}'|}. \tag{9}$$

Dabei bedeutet c eine Integrationskonstante, deren Wert sich aus den Anfangsbedingungen leicht bestimmen läßt. Wenn der Anfangswert von $n'/\bar{n}'$ (für $t = 0$) sehr groß oder sehr klein ist (was einer beträchtlichen Entfernung von dem Normalzustand entspricht), so wird $c \simeq 0$ und folglich die Zeit t_1, welche für die Einstellung des Normalzustandes nötig ist, praktisch gleich

$$t_1 = \sqrt{\tau\tau'} = \sqrt{\tau_0\tau_0'}\, e^{-\frac{U_0 + U_0'}{2kT}}, \tag{9a}$$

d. h. gleich dem geometrischen Mittelwert von τ und τ'.

§ 5. Die Wanderung der Atome im Kristallgitter (oder Zwischengitterraum) kann als eine Art von Diffusion bzw. „Selbstdiffusion" aufgefaßt werden[1]). Betrachten wir nur die dissoziierten Atome, so kann man den entsprechenden Diffusionskoeffizienten durch die bekannte Gleichung

$$D' = \frac{1}{6}\frac{\delta^2}{\tau'} \tag{10}$$

definieren.

Fassen wir eine bestimmte Menge von dissoziierten Atomen (z. B. solche, die zur Zeit $t = 0$ sich in einem gewissen Volumen V befinden) ins Auge, so wird die raumzeitliche Veränderung ihrer Konzentration (Anzahl pro Volumeneinheit) N' durch die gewöhnliche Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial N'}{\partial t} = D' \Delta^2 N'$$

bestimmt sein, sofern von neuen Dissoziations- bzw. Assoziationsakten abgesehen wird.

Man kann aber die Bewegung der Atome im Kristall von einem anderen Standpunkt aus betrachten, indem nicht die Wanderung der dissoziierten Atome, sondern nur der Platzwechsel der gebundenen berücksichtigt wird. Da jedes gebundene Atom früher oder später dissoziiert werden muß, um nach einem vielleicht längeren Herumwandern wieder an einer anderen Stelle gebunden zu werden, so kann man von diesem Herumwandern ganz absehen und nur die Endpunkte des ganzen Vor-

[1]) Vgl. meine Arbeit über die Elektronentheorie der Metalle (ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

gangs in Betracht ziehen. — Von diesem Standpunkt aus müssen alle Atome an dem Selbstdiffusionsvorgang teilnehmen. Bezeichnen wir den entsprechenden Diffusionskoeffizienten (der in der Hevesyschen Theorie auftritt und als „Platzwechselkonstante“ bezeichnet wird) mit D, so ist:

$$D n_0 = D' n',$$

das heißt

$$D = D' \nu = \frac{\delta^2}{6\sqrt{g}\tau_0\tau_0'} e^{-\frac{U_0 + U_0'}{2kT}} \tag{11}$$

[nach (8) und (10)]. Diese Beziehung folgt unmittelbar aus dem Umstand, daß $D' \frac{\partial N'}{\partial x}$ dieselbe Anzahl der Atome wie $D \frac{\partial N}{\partial x}$ bedeuten soll ($N' = \nu N$). Zu demselben Ergebnis kann man auch in folgender Weise kommen.

Die Wanderung eines dissoziierten Atoms dauert im Mittel während einer Zeit $\frac{1}{\gamma n'}$. Addieren wir dazu die mittlere Verweilzeit τ eines gebundenen Atoms, so bekommen wir die Zeit $\tau + \frac{1}{\gamma n'}$, welche einem vollendeten Übergang von einer regulären Gleichgewichtslage zu einer anderen entspricht. Bezeichnen wir mit Δ^2 das mittlere Abstandsquadrat beider Lagen, so wird offenbar Δ^2 gleich δ^2 mal der Anzahl der elementaren Verrückungen $\frac{1}{\gamma n' \tau'}$, d. h. $\Delta^2 = \frac{\delta^2}{\gamma n' \tau'}$.

Der Diffusionskoeffizient D bestimmt sich durch die Gleichung $D = \frac{\Delta^2}{6\left(\tau + \frac{1}{\gamma n'}\right)}$, welche nach Einsetzen des vorangehenden Ausdrucks für Δ^2 die Gestalt

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau'(1 + \tau\gamma n')} = \frac{D'}{1 + \tau\gamma n'}$$

oder, da

$$\gamma n'^2 = \frac{n}{\tau} \simeq \frac{n_0}{\tau}, \quad \text{d. h.} \quad \gamma n' \tau = \frac{n_0}{n'} = \frac{1}{\nu} \gg 1,$$

$$D = D'\nu$$

annimmt.

Aus der obigen Überlegung wird ersichtlich, daß Joffés Vorstellung der Diffusionsbewegung nur dissoziierter Atome mit dem Hevesyschen „Platzwechselvorgang“, an welchem alle Atome als gleichberechtigt

teilnehmen, praktisch äquivalent ist — solange die Beziehung (11) berücksichtigt wird.

Hevesy hat seine Platzwechselkonstante aus der elektrischen Leitfähigkeit λ des betreffenden Kristalls mittels der bekannten Einsteinschen Relation berechnet und in einigen Fällen mittels radioaktiver Isotope an der Erfahrung direkt geprüft[1]).

Dabei war vorausgesetzt, daß in elektrolytisch leitenden Kristallen — wie z. B. NaCl, $PbCl_2$ usw. — nur Ionen einer Gattung beweglich sind. Unter solchen Umständen kann man einen zweiatomigen Kristall, z. B. NaCl, in derselben Weise behandeln, wie es oben für einen einfachen Körper getan wurde.

Die zusätzliche Geschwindigkeit, welche die (beweglichen) Ionen unter dem Einfluß einer äußeren Kraft F bekommen, ist dieser Kraft proportional, also gleich $v = \frac{F}{f}$, wo f den „Reibungskoeffizienten" bedeutet. Dieser Reibungskoeffizient ist mit dem Diffusionskoeffizienten („Platzwechselkonstante") D durch die Einsteinsche Gleichung

$$fD = kT \tag{12}$$

verknüpft. — Betrachten wir nur die dissoziierten Ionen, so muß offenbar f durch einen anderen Reibungskoeffizienten $f' = \frac{kT}{D'}$, d. h.

$$f' = \frac{f}{v} \tag{12a}$$

ersetzt werden. (Dies entspricht Joffés Auffassung.) In beiden Fällen bekommt man denselben Ausdruck für die elektrische Leitfähigkeit des Kristalls, nämlich

$$\lambda = \frac{n_0 \varepsilon^2}{f} = \frac{n' \varepsilon^2}{f'},$$

wo ε die Ladung eines Ions bedeutet, oder

$$\lambda = \frac{n_0 \varepsilon^2 D}{kT} = \frac{n' \varepsilon^2 D'}{kT} = \frac{n_0 \varepsilon^2}{kT} v D', \tag{13}$$

d. h. nach (11):

$$\lambda = \frac{n_0 \varepsilon^2 \delta^2}{6\sqrt{g \tau_0 \tau_0'}} e^{-\frac{U_0 + U_0'}{2kT}} \tag{13a}$$

Dabei wird von der Beweglichkeit der leeren Plätze ganz abgesehen. Diese kann man leicht berücksichtigen, indem man die leeren Plätze als

[1]) ZS. f. Phys. **2**, 148, 1920.

Ionen entgegengesetzten Vorzeichens behandelt mit einem Diffusionskoeffizienten $D'' = \frac{\delta^2}{6\tau''} = \frac{\delta^2}{6\tau_0''} e^{-\frac{U_0'}{kT}}$ und der Konzentration $n'' = n'$.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich aus den von Hevesy angeführten Daten für die Platzwechselkonstante D die Schwingungsperiode τ_0 und die Abtrennungsenergie U_0 der Pb-Ionen im $PbCl_2$-Kristall mittels der einfachen Formel

$$D = \frac{d^2}{6\tau_0} e^{-\frac{U_0}{kT}}$$

zu berechnen versucht. Es ist nun ersichtlich, daß diese Formel keinen Sinn hat und durch die Formel (11) ersetzt werden muß. Wir müssen also unsere früheren U_0 durch das arithmetische Mittel $\frac{U_0 + U_0'}{2}$, und τ_0 durch das geometrische Mittel $\sqrt{\tau_0 \tau_0'}$ (multipliziert mit $\sqrt{g}$) ersetzen. Identifizieren wir d (Abstand zwischen Nachbaratomen) mit δ und beachten, daß g von der Größenordnung 1 ist, so bekommen wir aus der obigen Rechnung $\sqrt{\tau_0 \tau_0'} \sim 10^{-13}$ sec und $U_0 + U_0' \sim 30$ kcal/Mol.

Es wäre interessant, die beiden Größen U_0 und U_0' voneinander zu trennen. Dazu müßte man den Dissoziationsgrad des betrachteten Kristalls kennen. Leider gibt es experimentelle Daten dieser Art nur für Quarz[2]), wo es noch ganz unklar ist, welche Ionen für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind. Deshalb müssen wir diese Frage vorläufig offenlassen.

II. Die Wärmebewegung in Flüssigkeiten.

§ 6. Es ist üblich, den flüssigen Zustand als mit dem gasförmigen ähnlich zu betrachten und beide vom festen Zustand streng zu trennen. Ohne diese Ähnlichkeit zu bestreiten, möchte ich darauf hinweisen, daß der flüssige Zustand in mancher Hinsicht, wie energetisch und auch in Hinsicht auf das spezifische Volumen, viel näher dem festen als dem gasförmigen Zustand liegt, und daß dementsprechend die Wärmebewegung in Flüssigkeiten eine viel größere Analogie zu der Wärmebewegung in festen Körpern als zu der in Gasen aufweisen muß. In dem Falle amorpher fester Körper, die man üblicherweise als „unterkühlte Flüssigkeiten" bezeichnet, muß diese Tatsache jedenfalls anerkannt werden. Was nun den Unterschied zwischen amorphen und kristallinischen

[1]) J. Frenkel, ZS. f. Phys. **26**, 137, 1924.
[2]) A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 481, 1923.

festen Körpern in bezug auf den Charakter der Wärmebewegung ihrer Atome anbetrifft, so muß dieser Unterschied darauf zurückgeführt werden, daß im ersten Falle, im Gegensatz zu dem zweiten, keine regulären, ein Raumgitter bildende Gleichgewichtslagen der Atome existieren. Mit anderen Worten: ein amorpher fester Körper muß als ein vollständig dissoziierter Kristall angesehen werden, dessen Atome nur um irreguläre Gleichgewichtslagen schwingen und — ganz wie die dissoziierten Atome eines Kristalls — sich von einer Gleichgewichtslage dieser Art zu einer anderen allmählich verschieben.

Da es in Hinsicht auf den kinematischen Charakter der Wärmebewegung zwischen amorphen festen Körpern und Flüssigkeiten (jedenfalls unterhalb der kritischen Temperatur) keinen Unterschied geben kann, so muß das obige Bild auch bei den Flüssigkeiten richtig bleiben. Die übliche Vorstellung, nach welcher die Flüssigkeitsmoleküle aufeinander „wie Würmer kriechen", ist also absolut falsch. In Wirklichkeit müssen diese Moleküle oder Atome — bei einfachen Substanzen — eine Zeitlang um gewisse irreguläre Gleichgewichtslagen schwingen; ihre Verschiebung in dem von dem Körper eingenommenen Raume geschieht schrittweise durch eine Reihe von elementaren Verrückungen aus einer Gleichgewichtslage zu der nächsten.

§ 7. Die mittlere Anzahl der Schwingungen, welche von einem Flüssigkeitsatom auf derselben Stelle gemacht werden, muß — ganz wie bei den dissoziierten Atomen eines Kristalls — gleich dem Ausdruck $e^{-\frac{U_0'}{kT}}$ sein, wobei die Energie U_0' und die Schwingungsperiode τ_0' bei derselben Substanz in beiden Fällen angenähert den gleichen Wert haben muß (sofern dieser Wert von der Wärmeausdehnung unabhängig bleibt, was in Wirklichkeit kaum möglich ist — besonders in bezug auf U_0').

Wir können also den Diffusionskoeffizienten (oder Selbstdiffusionskoeffizienten) einer monoatomaren Flüssigkeit durch die Formel

$$D' = \frac{\delta^2}{6\tau_0'} e^{-\frac{U_0'}{kT}}$$

bestimmen, und daraus den Reibungskoeffizienten f' durch die Einsteinsche Gleichung:

$$f' = \frac{kT}{D'}.$$

Im Falle der geschmolzenen Salze, deren Moleküle — wie im festen Zustand — vollständig in ihre Ionen dissoziiert sind, kann man daraus die elektrische Leitfähigkeit berechnen [indem man in der Gleichung (13)

einfach $\nu = 1$ setzt und die entsprechenden Ausdrücke für verschiedene Ionenarten addiert].

Auf diese Frage wollen wir nicht eingehen, da hier nichts Neues gesagt werden kann.

Es gibt aber eine andere Frage — nämlich die Frage nach der Viskosität der Flüssigkeiten, die mittels der obigen Betrachtungen quantitativ gelöst werden kann.

Bezeichnen wir den Viskositätskoeffizienten der betrachteten (einfachen) Flüssigkeit mit η, so wird die Reibungskraft, mit welcher die Flüssigkeit auf eine sich mit der Geschwindigkeit v bewegende Kugel vom Radius a wirkt, durch die bekannte Stokessche Formel $F = 6\pi\eta a v$ gegeben. Diese hydrodynamische Formel bleibt wie bekannt auch im Bereiche sehr kleiner Radien gültig und kann auf einzelne Moleküle und Atome angewandt werden[1]).

Wir können sie speziell auf den Fall der Atome selbst der betrachteten Flüssigkeit anwenden, indem diese Atome als sehr kleine Kugeln vom Radius a angesehen werden. In diesem Falle muß das Verhältnis $\frac{F}{v} = 6\pi\eta a$ mit unserem Reibungskoeffizienten f' identisch sein. Aus der Gleichsetzung beider Größen ergibt sich folgende Formel für den Viskositätskoeffizienten η:

$$\eta = \frac{\tau_0' kT}{\pi a \delta^2} e^{-\frac{U_0'}{kT}}, \tag{14}$$

welche seine Temperaturabhängigkeit und seine absolute Größe (oder wenigstens Größenordnung) richtig bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind die η-Werte für Hg bei verschiedenen Temperaturen (von -20 bis 300^0 C) angeführt, und für jedes (kleinstes) Temperaturintervall die Größen U_0' (in kcal/Mol) und $\frac{\tau_0'}{a\delta^2}$ ($\times 10^{-11}$) berechnet.

t^0 C	-20	0	50	100	200	300
η	0,0186	0,0169	0,0141	0,0122	0,0101	0,0093
U_0'		1,21	1,23	1,39	1,43	1,41
$\frac{\tau_0'}{a\delta^2} \times 10^{-11}$		1,55	1,53	1,32	1,14	1,11

[1]) Zum Beispiel hat Einstein damit die Größe der Zuckermoleküle (aufgelöst in Wasser) berechnet.

U_0' ergibt sich also gleich etwa dem Dreifachen der Schmelzwärme von Quecksilber (0,57 kcal/Mol). Setzt man ferner $a \cong \delta \cong 10^{-8}$ cm, so wird $\tau_0' \cong 10^{-13}$, d. h. auch von der richtigen Größenordnung[1]).

Die obige Formel (14) bleibt gültig nur bei einfachen Substanzen. Im Falle des Wassers z. B. gibt sie für U_0' etwa 5,7 bis 3,6 kcal/Mol (zwischen $t = -9{,}3$ und 100° C), während der Koeffizient $\frac{\tau_0'}{a\delta^2}$ in demselben Temperaturintervall zwischen $6 \cdot 10^7$ und $7{,}2 \cdot 10^8$ variiert. Für geschmolzene Salze bekommt man bessere Resultate, z. B. $U_0' = 5{,}4$ und $\frac{\tau_0'}{a\delta^2} = 1{,}34 \cdot 10^{10}$ für KNO_3, $U_0' = 9{,}45$ und $\frac{\tau_0'}{a\delta^2} = 0{,}37 \cdot 10^{10}$ für $PbCl_2$ (in beiden Fällen wurden die entsprechenden Moleküle als einfache Atome betrachtet, was sicher unrichtig ist). Doch auf die Weiterentwicklung der Theorie für zusammengesetzte Körper wollen wir hier nicht eingehen[2]).

§ 8. Um die prinzipielle Möglichkeit der angeführten Methode zur Berechnung des Viskositätskoeffizienten von Flüssigkeiten zu sichern, werden wir dieselbe Methode noch auf komprimierte Gase anwenden und den entsprechenden Ausdruck von η mit dem üblichen Ausdruck der kinetischen Gastheorie

$$\eta = \varrho D', \tag{15}$$

wo ϱ das spezifische Gewicht des betrachteten Gases bedeutet, vergleichen.

Der elementaren Verrückung δ, mit welcher wir bei der Betrachtung von festen und flüssigen Körpern operierten, entspricht in der Gastheorie die freie Weglänge l. Es sei aber bemerkt, daß der Mittelwert von l^2 nicht gleich $(\bar{l})^2$ ist, sondern doppelt so groß. Berücksichtigt man nämlich die Verteilung der freien Weglängen um den Mittelwert $\bar{l}$ nach der bekannten Clausiusschen Gleichung, so wird

$$\overline{l^2} = \int_0^\infty l^2 e^{-l/\bar{l}} \frac{dl}{\bar{l}} = 2(\bar{l})^2.$$

---

[1]) Wir haben die Größe $\frac{\tau_0'}{a\delta^2}$ als temperaturunabhängig betrachtet, was offenbar nicht genau zutrifft.

[2]) Es sei bemerkt, daß nach Messungen von Warburg, Babo und Faust (siehe L. Brillouin, Journ. de phys. **3**, 326, 1922) der Viskositätskoeffizient von Flüssigkeiten sich als eine bei konstantem Volumen konstante, d. h. temperaturunabhängige Größe ergibt. In Wirklichkeit aber könnte in diesem Falle der Einfluß der Temperatur durch den Einfluß des Druckes kompensiert werden.

Daraus folgt für den Selbstdiffusionskoeffizienten des Gases, nach der allgemeinen Formel $D' = \frac{\bar{l}^2}{6\tau'}$,

$$D' = \frac{1}{3}\frac{(\bar{l})^2}{\tau'}, \tag{16}$$

wo τ' die mittlere Zeit der freien (geradlinigen) Bewegung bedeutet. Setzt man $\frac{\bar{l}}{\tau'} = \bar{v} =$ der mittleren Geschwindigkeit der Gasatome, so bekommt man die gewöhnliche Formel für den Diffusionskoeffizienten:

$$D' = \frac{1}{3} \cdot \bar{l} \cdot \bar{v}. \tag{16a}$$

Nach der Einsteinschen Beziehung und der Stokesschen Formel haben wir andererseits

$$f' = \frac{kT}{D'} = 6\pi a \eta,$$

d. h.

$$\eta = \frac{kT}{6\pi a D'}. \tag{17}$$

Aus dem Vergleich dieser Formel mit (15) ergibt sich der folgende Ausdruck für den Atomradius a:

$$a = \frac{kT}{2\pi \varrho D'^2} = \frac{3kT}{2\pi n m \bar{l}^2 \bar{v}^2},$$

wo m die Masse eines Atoms und n deren Anzahl pro Volumeneinheit ($nm = \varrho$) bedeuten. Da $m\bar{v}^2 = 3kT$ und $\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi a'^2 n}$, wo a' der gewöhnliche „raskinetische“ Atomradius ist, so nimmt die obige Formel die folgende Gestalt an:

$$a = \pi n a'^4. \tag{18}$$

Um diese Beziehung übersichtlicher zu machen, wollen wir noch den mittleren Abstand der Gasatome voneinander durch $r = \frac{1}{\sqrt[3]{n}}$ definieren. Dabei wird

$$\frac{a}{a'} = \pi \left(\frac{a'}{r}\right)^3. \tag{18a}$$

Bei stark komprimierten Gasen ist r von derselben Größenordnung wie a' und deshalb, nach (18a), der „Stokessche“ Radius a von derselben Größenordnung wie der „wahre“ Radius a'.

Es sei bemerkt, daß die Zeit $\tau' = \frac{\bar{l}}{v}$ der freien Bewegung dabei (für gewöhnliche Temperaturen) von der Größenordnung 10^{-12} bis 10^{-13} sec wird, d. h. von derselben Größenordnung wie unsere obige Verweilzeit $\tau' = \tau_0' e^{-\frac{U_0'}{kT}}$ bei verschwindender U_0'.

Es sei ferner bemerkt, daß für die Berechnung des Viskositätskoeffizienten der Gebrauch der Stokesschen Formel nicht notwendig ist. Man könnte z. B. so fortfahren. Es seien A und B zwei parallele Nachbarschichten der betreffenden Flüssigkeit. Denken wir uns, daß A ruht, während B mit einer (sehr kleinen) Geschwindigkeit auf A gleitet, so bekommen wir für die Kraft K, welche auf die Flächeneinheit von B wirken muß, nach der Definition des Viskositätskoeffizienten den Ausdruck

$$K = \eta \frac{v}{\delta}.$$

Da die Flächeneinheit ungefähr $\frac{1}{\delta^2}$ Atome enthält, so wird die auf jedes Atom wirkende Kraft gleich $F' \simeq K\delta^2$. Diese Kraft ist mit der Geschwindigkeit v' eines Atoms relativ zu seiner Umgebung durch die Beziehung $F = f v'$ verknüpft. Da in unserem Falle ungefähr $v' = \frac{1}{3} v$ ist (wegen der relativen Ruhe der Atome derselben Schicht), so folgt

$$\eta = \frac{f}{3\delta},$$

d. h. wegen $f = \frac{kT}{D}$

$$\eta = \frac{2kT}{\delta^3} \tau_0' e^{\frac{U_0'}{kT}},$$

was mit (14) angenähert übereinstimmt $\left(\text{für } a = \frac{\delta}{2\pi}\right)$.

§ 9. Zum Schluß wollen wir die Größe der Verweilzeit τ', für die wir oben den aus der Adsorptionstheorie entnommenen Ausdruck benutzten, etwas näher betrachten und sie direkt aus den Verhältnissen, die dem flüssigen Zustand entsprechen, berechnen.

Während wir im Falle adsorbierter Atome deren Bewegung nur in einer Richtung (normal zur Oberfläche des adsorbierenden Körpers) betrachteten, müssen wir jetzt alle Schwingungsrichtungen als gleichberechtigt berücksichtigen.

Die potentielle Energie eines schwingenden Atoms in einer Entfernung r von seiner Gleichgewichtslage kann — sofern r genügend klein bleibt — in der Form

$$-U_0' + \frac{2\pi^2}{\tau_0^2} m r^2$$

dargestellt werden, wo τ_0 die wahre Schwingungsperiode bedeutet [1]).

Für den Betrag des reduzierten Phasenvolumens, der einer Anzahl n von schwingungsfähigen Atomen entspricht, bekommen wir also

$$\varphi' = n e^{\frac{U_0'}{kT}} \int_0^\infty e^{-\mu r^2} 4\pi r^2 dr = n e^{\frac{U_0'}{kT}} \left(\frac{\pi}{\mu}\right)^{3/2}, \tag{19}$$

wo zur Abkürzung

$$\mu = \frac{2\pi^2 m}{\tau_0^2 kT} \tag{19a}$$

gesetzt ist.

Wenn V das von dem ganzen Körper eingenommene Volumen bedeutet, so kann das reduzierte Phasenvolumen, welches einem aus seiner Gleichgewichtslage losgerissenen und nach einer nächsten Gleichgewichtslage übergehenden Atom entspricht, durch die Formel

$$\varphi'' = V - b \tag{20}$$

ausgedrückt werden, wo b etwa das „wahre" Volumen der n Atome bedeutet.

Betrachten wir unseren aus n Atomen bestehenden Körper in einem willkürlichen Augenblick t, so werden nur $n' < n$ Atome um irgend eine Gleichgewichtslage schwingen, während die anderen $n'' = n - n'$ den Übergang von einer Gleichgewichtslage zur nächsten machen. Das Verhältnis $\frac{n''}{n'}$ muß offenbar gleich dem Verhältnis der entsprechenden reduzierten Phasenvolumina $\frac{\varphi''}{\varphi'}$ sein. Andererseits muß (nach einem für beliebige ergodische oder quasi-ergodische Systeme geltenden Satze) dieses Verhältnis gleich dem Verhältnis der Zeiten τ'' und τ', die ein Atom durchschnittlich in beiden Zuständen verbringt, sein. Wir haben also

$$\frac{\tau''}{\tau'} = \frac{\varphi''}{\varphi'}.$$

Die Zeit τ'' ist näherungsweise gleich $\frac{\delta}{v}$, wo v die mittlere Geschwindigkeit der Wärmebewegung $\left(v \backsimeq \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\right)$ bedeutet. Deshalb können wir aus

[1]) Vgl. meine schon zitierte Arbeit, ZS. f. Phys. **26**, 124—125, 1924.

der obigen Gleichung mittels (19) und (20) die uns interessierende Größe τ' berechnen. Es ergibt sich in solcher Weise die Formel (4a)

$$\tau' = \tau_0' e^{\frac{U_0'}{kT}}$$

mit

$$\tau_0' = \frac{\delta}{v} \frac{n}{V-b} \left(\frac{\pi}{\mu}\right)^{3/2} = \frac{\delta}{\delta'^3} \frac{kT}{2\pi m} \tau_0^3, \tag{21}$$

wo

$$\delta'^3 = \frac{V-b}{n} \tag{21a}$$

das sich auf ein Atom beziehende Kovolumen bedeutet. Da δ' von derselben Größenordnung wie δ sein muß, so erhalten wir aus (21)

$$\frac{\tau_0'}{\tau_0} \simeq \frac{\tau_0^2}{\delta'^2} \frac{kT}{2\pi m} \simeq \left(\frac{\tau_0}{\delta/v}\right)^2. \tag{21b}$$

Wie schon oben behauptet, wird bei gewöhnlichen Temperaturen δ/v von derselben Größenordnung wie τ_0 und deshalb $\tau_0' \simeq \tau_0$, im Einklang mit unserer Annahme bezüglich der Definition von τ_0' [in Gleichung (4a)]. Es würde aber vielleicht richtiger sein, für τ_0' den Ausdruck (21a) zu benutzen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. I. Estermann für die Durchsicht des Manuskripts und der Korrektur herzlich danken.

Dem International Education Board bin ich für die Gelegenheit, ins Ausland zu reisen, ebenfalls zum Danke verpflichtet.

Hamburg, Dezember 1925.

Die Rolle des Wärmeübergangs beim Vergleich von Wärmeleitzahlen nach Despretz.

Von **M. Jakob** und **S. Erk** in Charlottenburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1925.)

1. Das Verfahren von Despretz. Gelegentlich der Auswahl eines geeigneten Verfahrens zum Vergleich der Wärmeleitfähigkeit von Metallstäben haben wir auch das bekannte, besonders einfache Verfahren von Despretz einer kritischen Betrachtung unterzogen. Dabei stellte sich heraus, daß die noch vielfach übliche Elimination der Wärmeübergangszahl der Stäbe unter Umständen Fehler von vielen Prozenten verursacht. Diese kann man durch besondere Abkühlungsversuche vermeiden, die an jedem zu untersuchenden Stabe neben dem Hauptversuch angestellt werden müssen [1]). Der heutige Stand der Forschung gestattet aber, auch ohne besondere Versuche den Einfluß des Wärmeübergangs zu berücksichtigen. Dies soll hier dargelegt werden.

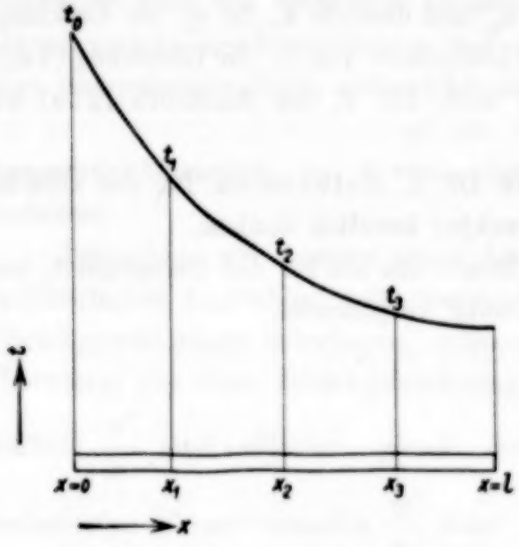


Fig. 1. Axiale Temperaturverteilung in einem Stabe.

Bei dem Verfahren nach Despretz werden die zu vergleichenden Stäbe an dem einen Ende auf ein und derselben Temperatur gehalten, im übrigen aber unter möglichst gleichen Oberflächenbedingungen (z. B. vergoldet und poliert) der Abkühlung durch die Luft des Versuchsraumes überlassen. Nach einiger Zeit stellt sich dann in dem Stabe der in der Fig. 1 dargestellte Temperaturverlauf ein [2]). Zu seiner Berechnung geht man aus von der Differentialgleichung

$$\frac{d^2t}{dx^2} - \frac{\alpha u}{\lambda f} \cdot t = 0. \qquad (1)$$

[1]) Siehe z. B. A. Winkelmann, Handbuch der Physik, 2. Aufl. 1906, Bd. III, S. 453, Ziff. 24.

[2]) Die Temperatur kann im ganzen Querschnitt als konstant angenommen werden.

Unter der Annahme, daß $\frac{\alpha}{\lambda}$ unabhängig von x und t sei, führt die Integration von Gleichung (1) zu dem allgemeinen Integral

$$t = A \cdot e^{-\sqrt{\frac{\alpha u}{\lambda f}} \cdot x} + B \cdot e^{+\sqrt{\frac{\alpha u}{\lambda f}} \cdot x} = A \cdot e^{-mx} + B \cdot e^{+mx}. \qquad (2)$$

Hierin bedeutet:

t_0 die Temperatur des Stabendes $x = 0$,
t die Temperatur des Stabes an der Stelle x,
u den Umfang des Stabes,
f die Querschnittsfläche des Stabes,
α die Wärmeübergangszahl zwischen Stab und Umgebungsluft,
λ die Wärmeleitzahl des Stabmaterials,

$$m = \sqrt{\frac{\alpha u}{\lambda f}};$$

A und B sind Integrationskonstanten.

Man mißt nun an drei Stellen x_1, x_2, x_3 eines Stabes, die unter sich gleichen Abstand haben, die Temperatur des Stabes (t_1, t_2, t_3) und setzt

$$\frac{t_1 + t_3}{t_2} = 2n. \qquad (3)$$

Die Temperaturen der Stellen x_1, x_2, x_3 des Vergleichsstabes von gleicher Länge, Querschnittsform und Oberflächenbeschaffenheit seien t'_1, t'_2, t'_3 und

$$\frac{t'_1 + t'_3}{t'_2} = 2n'. \qquad (3\,a)$$

Dann wird [1])

$$\frac{\ln\left(n + \sqrt{n^2 - 1}\right)}{\ln\left(n' + \sqrt{n'^2 - 1}\right)} = \frac{\sqrt{\frac{\alpha u}{\lambda f}}}{\sqrt{\frac{\alpha' u'}{\lambda' f'}}} = \frac{m}{m'}. \qquad (4)$$

Da bei gleicher Gestalt der Versuchsstäbe

$$\frac{u}{f} = \frac{u'}{f'}, \qquad (5)$$

so folgt aus (4):

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{\alpha'}{\alpha}\left[\frac{\ln\left(n + \sqrt{n^2 - 1}\right)}{\ln\left(n' + \sqrt{n'^2 - 1}\right)}\right]^2. \qquad (6)$$

[1]) Die ausführliche Ableitung siehe z. B. bei A. Winkelmann, Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. III, S. 451.

Bisher hat man bei der einfachsten Form des Verfahrens auch noch $\alpha = \alpha'$ gesetzt[1]) und das gesuchte Verhältnis $\lambda' : \lambda$ aus der folgenden Gleichung berechnet:

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \left[\frac{\ln\left(n + \sqrt{n^2 - 1}\right)}{\ln\left(n' + \sqrt{n'^2 - 1}\right)}\right]^2. \tag{6a}$$

2. Verschiedenheit des Wärmeübergangs bei verschiedenen Stäben. Da man jetzt in der Lage ist, den Einfluß der Dicke und Temperatur des Stabes und der Differenz zwischen der Temperatur des Stabes und der Umgebung auf die Wärmeübergangszahl α nach einer grundlegenden Arbeit von Nusselt[2]) abzuschätzen, so kann man auch die Zulässigkeit der Annahme $\alpha = \alpha'$ beurteilen. Dies soll im folgenden an Hand einiger Rechenbeispiele geschehen.

Wir betrachten verschiedene kreisrunde Stäbe vom Durchmesser 1,2 cm und der Länge 30 cm. Das eine Ende werde ständig auf 50° gehalten, die Raumtemperatur sei 20°. Sämtliche Stäbe seien vergoldet und poliert, so daß man die Wärmeabgabe durch Strahlung zunächst vernachlässigen kann. Werkstoff und Wärmeleitzahl λ der Stäbe sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1. Wärmeleitzahl einiger Metalle und Legierungen.

Werkstoff	λ [cal.cm^{-1}.s^{-1}.Grad^{-1}]	λ [kcal.m^{-1}.h^{-1}.Grad^{-1}]
Kupfer	0,92	330
Aluminiumlegierung mit 8 Proz. Kupfer	0,30	108
Nickel	0,140	50
Nickelstahl mit 30 Proz. Nickel . . .	0,03	10,8
Antimon-Cadmium-Legierung mit $66^2/_3$ Proz. Antimon und $33^1/_3$ Proz. Cadmium	0,003	1,08

Nusselts Ableitungen gelten zwar streng nur für sehr lange Stäbe von überall gleicher Oberflächentemperatur. Man wird aber annehmen dürfen, daß sie auch für Stäbe mit axialem Temperaturgefälle nach Fig. 1 mit genügender Annäherung verwendbar sind, wenn man die mittlere Oberflächentemperatur des jeweils betrachteten Stabstückes zugrunde legt. Mit dieser Einschränkung ist

$$\alpha = \frac{\lambda_{L,m}}{d} \cdot \varphi\left[\frac{d^3 \cdot \gamma_m^2 (T_W - T_L)}{g \cdot \eta_m^2 \cdot T_m}\right]. \tag{7}$$

[1]) Siehe z. B. F. Kohlrausch, Lehrb. der praktischen Physik. 14. Aufl., 1923.
[2]) W. Nusselt, Gesundheitsingenieur 1915, Nr. 42 und 43.

Dabei bedeutet:

d den Stabdurchmesser,

$T_W = t_W + 273$ die mittlere Temperatur der Staboberfläche (Wandtemperatur),

$T_L = t_L + 273$ die mittlere Umgebungstemperatur (Lufttemperatur),

$$T_m = \frac{T_W - T_L}{\ln \frac{T_W}{T_L}},$$

$$\gamma_m = \frac{\gamma_L \cdot T_L}{T_m}, \text{ wenn } \gamma_L \text{ die Dichte der Luft bei der Temperatur } T_L \text{ ist,}$$

$$\eta_m = \frac{1}{T_W - T_L} \cdot \int_{T_L}^{T_W} \eta \, dT, \text{ wenn } \eta \text{ die Zähigkeit der Luft ist,}$$

$$\lambda_m = \frac{1}{T_W - T_L} \int_{T_L}^{T_W} \lambda_L \, dT, \text{ wenn } \lambda_L \text{ die Wärmeleitzahl der Luft ist,}$$

φ eine Funktion.

α ist also abhängig von der Temperatur des Stabes, die selbst noch nicht bekannt ist, und muß daher durch ein Näherungsverfahren berechnet werden. Da bei den unseren Rechnungen zugrunde gelegten Verhältnissen der Einfluß der absoluten Temperatur des Stabes auf α klein ist gegenüber dem Einfluß der Temperaturdifferenz $T_W - T_L$ zwischen Stab und Umgebung[1]), so genügt es, die Wärmeübergangszahl α der Stäbe mit $T_L = 293$ nur als Funktion von $T_W - T_L$ zu berechnen und darzustellen (s. Fig. 2), und man kann dann zur Vereinfachung die Stabtemperatur von der Außentemperatur als Nullpunkt zählen, so daß statt $T_W - T_L$ von nun an t geschrieben werden kann. In Fig. 2 ist ferner gestrichelt die von Nusselt (a. a. O.) berechnete Kurve für einen Stab von 25 mm Durchmesser und $T_L = 288$ zum Vergleich eingetragen. Beide Kurven gelten für den Wärmeübergang an trockene Luft von 760 mm Quecksilbersäule.

Die aus Fig. 2 zu entnehmenden Werte von α sind nun in Gleichung (2) einzusetzen, deren Integrationskonstanten A und B aus den Grenzbedingungen bestimmt werden müssen.

Eine Grenzbedingung für einen Stab von endlicher Länge lautet:

$$t = t_0 \text{ für } x = 0. \tag{8a}$$

[1]) Vgl. W. Nusselt a. a. O., Fig. 6 und 7.

Die zweite Grenzbedingung gewinnen wir aus folgender Überlegung: Wäre am Stabende $x = l$ (s. Fig. 1) die ganze bei $x = 0$ in den Stab eintretende Wärmemenge bereits an die Luft abgegeben, so wäre hier $\frac{dt}{dx} = 0$, die Tangente an die t, x-Kurve, also horizontal. Dann könnte man, ohne an der Wärmeströmung oder dem Temperaturfeld etwas zu

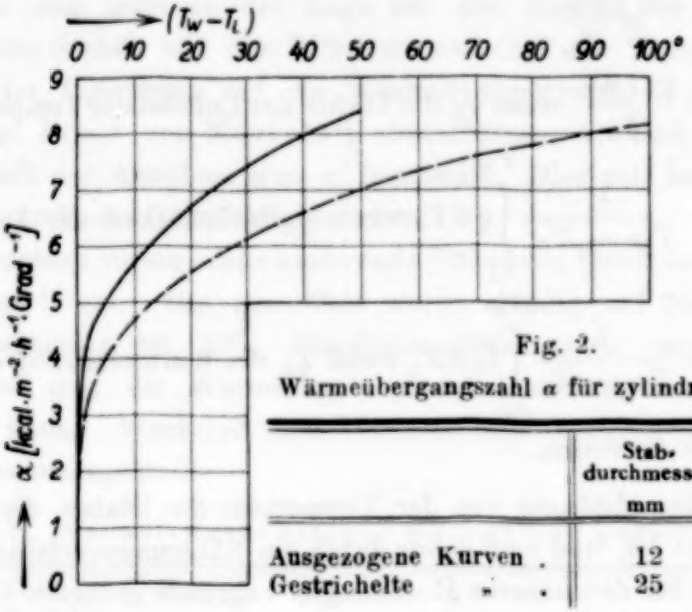


Fig. 2.
Wärmeübergangszahl α für zylindrische Stäbe.

	Stabdurchmesser mm	Lufttemperatur °C
Ausgezogene Kurven .	12	20
Gestrichelte „ .	25	15

ändern, an das Stabende einen zweiten ganz gleichen Stab anlegen, der an seinem anderen Ende wieder auf der Temperatur t_0 gehalten würde, und man hätte dann als zweite Grenzbedingung

$$t = t_0 \text{ für } x = 2l. \tag{8}$$

In Wirklichkeit wird am Stabende $x = l$ noch eine gewisse Wärmemenge aus dem Stabe axial abströmen und durch die freie Stirnfläche des Stabes an die Luft übergehen. Da diese Wärmemenge bei nicht zu kurzen Stäben sehr gering ist, so kann man ohne merklichen Fehler α für die vertikale Stirnfläche und für die zylindrische Mantelfläche an der Stelle $x = l$ gleich groß annehmen. Denkt man sich nun zwischen die beiden bei $x = l$ aneinandergesetzten Stäbe noch ein Stück von der Länge $\xi = \frac{2f}{u}$ zwischengeschoben, so gibt dieses Stück gerade die Wärmemenge radial an die Luft ab, die den Enden der beiden Stäbe noch von links und rechts axial zuströmt. Ein an beiden Enden auf die Temperatur t_0 gebrachter Stab von der Länge $s = 2l + 2\frac{f}{u}$ ergibt also

zwischen $x = 0$ und $x = l$ genau den gleichen Temperaturverlauf wie der einseitig auf t_0 erhitzte Stab von der Länge l. Als zweite Grenzbedingung wird man somit

$$t = t_0 \text{ für } x = s = 2\left(l + \frac{f}{u}\right) \tag{8b}$$

einzuführen haben.

Bei den auf Seite 672 angegebenen Abmessungen wird $\frac{f}{u} = 0{,}003$ (in Metern), so daß wir also das Temperaturgefälle in unseren 30 cm langen, einseitig erwärmten Stäben berechnen können aus dem Temperaturverlauf beiderseits auf t_0 erwärmter Stäbe von 60,6 cm Länge.

Die Integration von Gleichung (2) ergibt mit den Grenzbedingungen (8a) und (8b):

$$t = t_0 \cdot \frac{e^{\frac{ms}{2}} \cdot e^{-mx} + e^{-\frac{ms}{2}} \cdot e^{mx}}{e^{\frac{ms}{2}} + e^{-\frac{ms}{2}}}, \tag{9}$$

und hieraus erhält man als Mittelwert über die ganze Stablänge:

$$t_m = \frac{1}{s}\int_{x=0}^{x=s} t\,dx = \frac{t_0}{\frac{ms}{2}} \cdot \mathfrak{Tg}\frac{ms}{2}. \tag{10}$$

Der Rechnungsgang gestaltet sich nun folgendermaßen: Man nimmt für einen der Vergleichsstäbe zunächst α willkürlich an und berechnet damit t_m. Dann entnimmt man das zu t_m gehörige α aus Fig. 2, rechnet damit wieder t_m und wiederholt dies Verfahren so lange, bis zwei aufeinander folgende Berechnungen keine Änderung in α und t_m mehr ergeben. Hat man so den richtigen Wert von α gefunden, so kann man nach Gleichung (9) den örtlichen Temperaturverlauf berechnen. Die gestrichelten Kurven der Fig. 3 zeigen das Ergebnis der Berechnungen.

Tabelle 2.

Wärmeübergangszahlen bei der mittleren Stabtemperatur t_m und Fehler in λ beim Vergleich mit Kupfer nach Gleichung (6a)

Material des Stabes	α [kcal . m^{-2} . h^{-1} . Grad^{-1}]	Fehler in λ Proz.
Kupfer	7,1	0
Aluminium-Legierung	6,63	8
Nickel	6,22	14
Nickelstahl	5,4	32
Antimon-Cadmium-Legierung	4,4	61

Tabelle 2 enthält die zu den Temperaturmitteln der einzelnen Stäbe gehörigen Werte der Wärmeübergangszahl α, deren Verschiedenheit bei Anwendung von Gleichung (6 a) vernachlässigt wird. Wie große Fehler man dabei in λ macht, ist aus der letzten Spalte der Tabelle ersichtlich.

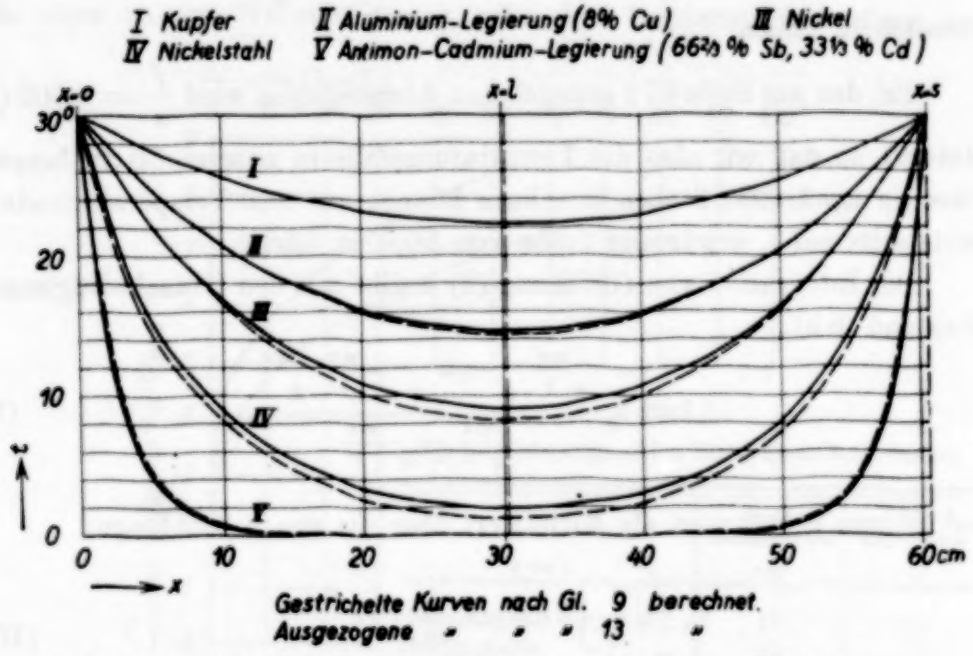


Fig. 3. Axiale Temperaturverteilung in verschiedenen Metallstäben.

3. Die Veränderlichkeit des Wärmeübergangs längs eines Stabes. Sämtliche Rechnungen wurden bisher durchgeführt unter der Annahme, daß die Wärmeübergangszahl für jeden einzelnen Stab über die ganze Länge konstant ist. Da α jedoch von der Temperaturdifferenz zwischen Stab und Umgebung abhängt, so hat es an den warmen Stabenden einen anderen Wert als in der Mitte. Bei dem Stab aus Nickelstahl ist z. B.

$$\alpha_{x=0} = 7{,}4 \text{ und } \alpha_{x=\frac{s}{2}} = 3{,}7.$$

Diese Änderung von α erfordert also wohl Beachtung. Leider ist es aber nicht möglich, die Differentialgleichung (1) für veränderliche Werte von α zu integrieren, schon weil die Temperaturabhängigkeit von α in analytischer Form nicht bekannt ist und, wenn sie bekannt wäre, wohl auch aus mathematischen Gründen. Einen einfachen Ausweg bietet die Differenzenrechnung. Die der Gleichung (1) entsprechende Differenzengleichung lautet:

$$\frac{\Delta^2 t}{(\Delta x)^2} = \frac{\alpha u}{\lambda f} \cdot t = m^2 t. \tag{11}$$

$\Delta^2 t$ bringt man auf die Rekursionsformel

$$\Delta^2 t = t_{\nu+1} + t_{\nu-1} - 2t_\nu, \tag{12}$$

indem man von $x = 0$, $t = t_0$ in Schritten Δx weitergeht und den Abszissen Δx, $2\Delta x$, $3\Delta x \ldots$ die Temperaturen t_1, t_2, $t_3 \ldots$ zuordnet. Aus Gleichung (11) und (12) folgt nach einer einfachen Umformung

$$t_{\nu+1} = t_\nu [(\Delta x)^2 \cdot m_\nu^2 + 2] - t_{\nu-1}. \tag{13}$$

m_ν bedeutet dabei den der Temperatur t_ν entsprechenden Wert von m. Man hat also die Möglichkeit, die Änderung von α zu berücksichtigen[1]).

Wir haben nun für unsere Stäbe Gleichung (13) im allgemeinen in Schritten von 10 zu 10 cm ausgewertet[2]). Dabei lautet die Formel für den Endpunkt des ersten Schrittes:

$$t_{x=0,2} = t_{x=0,1} (0{,}01\, m^2_{x=0,1} + 2) - t_{x=0}. \tag{14}$$

Hierin ist nur $t_{x=0}$ bekannt, es muß also zunächst $t_{x=0,1}$ noch angenommen werden. Ob diese Annahme richtig ist, ergibt sich aus der Grenzbedingung Gleichung (8 b), die besagt, daß der errechnete Linienzug durch den Punkt $x = s$, $t = t_0$ gehen muß.

Nötigenfalls muß die Rechnung mit anderen Werten $t_{x=0,1}$ so lange wiederholt werden, bis diese Bedingung erfüllt ist.

In Fig. 3 sind die nach Gleichung (13) gewonnenen Temperaturkurven ausgezogen gezeichnet. Man erkennt, daß die Rechnung nach Gleichung (13) und nach Gleichung (9) für die größten und kleinsten Werte von λ nur sehr wenig voneinander abweichende Kurven ergibt, wie auch nicht anders zu erwarten war, da für die Werte $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$ die Gleichungen (9) und (13) zum selben Ergebnis führen. Für mittlere Werte von λ ist jedoch der Gleichung (13) eine größere Genauigkeit zuzusprechen (s. Tab. 3).

Tabelle 3. Mittelwerte der Wärmeübergangszahlen und Fehler in λ bei Berechnung nach Gleichung (6) statt nach Gleichung (13).

Material des Stabes	$\overset{\alpha}{}$ [kcal . m^{-2} . h^{-1} . Grad^{-1}]	Fehler in λ Proz.
Kupfer	7,08	0
Aluminium-Legierung	6,62	0
Nickel	6,23	0
Nickelstahl	5,23	3
Antimon-Cadmium-Legierung	(2,5)	(77)

[1]) Auch Änderungen von λ mit der Temperatur könnte man in Rechnung setzen; doch soll hiervon abgesehen werden.

[2]) Die Berechnung der Kurve für die Antimon-Cadmium-Legierung erforderte in der Nähe der Stabenden Schritte von etwa 2 cm Länge.

Der Mittelwert der zu den einzelnen Temperaturintervallen $t_1 - t_0$, $t_2 - t_1$ usw. gehörigen Wärmeübergangszahlen α wurde für die einzelnen Stäbe gerechnet und in Tabelle 3 zusammengestellt. Daneben enthält die Tabelle die Fehler, die man macht, wenn man zwar den Unterschied von α bei verschiedenen Metallen berücksichtigt, aber mit der Gleichung (6) statt mit der Differenzengleichung (13) rechnet.

Bei den höheren Werten von λ ist dieser Fehler gering, immerhin beeinflußt er bei Nickelstahl das Ergebnis der Messung der Wärmeleitzahl noch um etwa 3 Proz. Bei schlechten Leitern, wie der Antimon-Cadmium-Legierung, wird der Fehler sehr beträchtlich. Der letzten Zeile der Tabelle ist aber kein so großes Gewicht beizulegen, da die Fig. 2 für kleine Übertemperaturen $T_W - T_L$ wenig genaue Werte von α ergibt. Für schlechte Wärmeleiter eignet sich übrigens, wie bekannt, die Despretzsche Methode überhaupt nicht.

4. Einfluß der Strahlung. Es möge nun noch kurz der Einfluß der Strahlung besprochen werden. Mit Berücksichtigung der Wärmeabgabe des Stabes durch Strahlung geht Gleichung (6) über in

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{\alpha_1' + \alpha_2'}{\alpha_1 + \alpha_2} \cdot \left[\frac{\ln\left(n + \sqrt{n^2 - 1}\right)}{\ln\left(n' + \sqrt{n'^2 - 1}\right)}\right]^2. \tag{6b}$$

Hierin ist mit α_1 bzw. α_1' der Leitungsanteil von α bzw. α' bezeichnet und mit α_2 bzw. α_2' der Strahlungsanteil.

α_2 ist definiert durch die Gleichung

$$\alpha_2 = \frac{Q}{F \cdot (T_W - T_R)}, \tag{15}$$

worin

Q die in der Zeiteinheit durch Strahlung abgegebene Wärmemenge,

F die strahlende Staboberfläche und

T_R die absolute Temperatur der Wände des Beobachtungsraumes bedeuten.

Q kann man berechnen aus der Gleichung

$$Q = \sigma \cdot F \cdot (T_W^4 - T_R^4). \tag{16}$$

wenn σ die Strahlungszahl der Staboberfläche ist.

Für Gold beträgt das Reflexionsvermögen im ultraroten Spektrum im Mittel 97 Proz. von dem des schwarzen Körpers. Somit ist

$$\sigma = 0{,}03 \cdot 4{,}9 \cdot 10^{-8}\,[\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-4}]. \tag{17}$$

Mit diesem Werte wird z. B. bei dem Stabe aus der Aluminium-Legierung, für den $T_W - T_R = 19{,}26^0$, also $T_W = 273 + 20 + 19 = 312$ ist:

$$\alpha_2 = 0{,}161.$$

Für den gleichen Fall ist $\alpha_1 = 6{,}63$; mit Berücksichtigung der Strahlung wird also α um rund $2^1/_2$ Proz. größer. Jedoch beträgt die Korrektur von $\lambda' : \lambda$ nicht so viel, da auch α' durch die Strahlung erhöht wird. Versilberung statt Vergoldung der Stäbe empfiehlt sich nicht, da Silber zu leicht oxydiert. Haltbarer wäre Vernickelung, doch beträgt dann wegen des geringeren Reflexionsvermögens von Nickel α_2 schon rund 17 Proz. von α_1, und da der Wert α_2 leicht um 10 Proz. falsch sein kann, können dadurch Fehler von 1 Proz. oder mehr ins Gesamtergebnis eingehen. Zweckmäßigerweise wird man α_2 für eine bestimmte Oberflächenbeschaffenheit aus den vorläufig berechneten Temperaturkurven der Stäbe ermitteln, zu den Ordinaten der Fig. 2 addieren und so eine neue Kurve für α ableiten, die dann der endgültigen Berechnung zugrunde zu legen ist.

5. Berücksichtigung des Wärmeübergangs bei der Auswertung. In den bisherigen Ausführungen haben wir, von einem gegebenen Wert für λ ausgehend, gezeigt, welchen Einfluß die einzelnen Teilvorgänge der Wärmeabgabe eines Stabes auf das Temperaturgefälle längs seiner Achse ausüben. Für die Anwendung bei einer Messung ist umgekehrt λ aus gemessenen Temperaturwerten zu bestimmen. Man muß also Gleichung (13) nach λ auflösen. Dies ergibt:

$$\lambda = \frac{\alpha u}{f} \cdot \frac{t_\nu \cdot (\Delta x)^2}{t_{\nu-1} + t_{\nu+1} - 2\,t_\nu}. \tag{18}$$

Der Vergleich dieser Formel mit Gleichung (6) zeigt, daß die Rechnung nach der Differenzengleichung einfacher und bequemer ist.

Gleichung (18) liefert die Wärmeleitzahl unmittelbar, nicht nur einen Verhältniswert. Ebenso könnte man Gleichung (6) ersetzen durch:

$$\lambda = \frac{\alpha u}{f} \cdot \frac{1}{\left[\ln\left(n + \sqrt{n^2 - 1}\right)\right]^2}. \tag{19}$$

Hiernach wäre die Stabmethode zur Absolutmessung der Wärmeleitzahl verwendbar. In diesem Falle geht jedoch die Ungenauigkeit von α in das Ergebnis ein und diese wird man auch nach den Forschungen Nusselts noch auf mehrere Prozent schätzen müssen. Vergleicht man jedoch zwei Stäbe aus einem Stoff von annähernd gleicher Wärmeleitzahl (z. B. zwei Aluminium-Legierungen), so bleibt man mit beiden Stäben in annähernd dem gleichen Temperaturbereich und muß dann nur die Unsicherheit der Verhältniswerte von α mit in Kauf nehmen, die viel geringer ist. Es empfiehlt sich also, auch bei Benutzung von Gleichung (18) das Verfahren als Vergleichsverfahren anzuwenden.

Auch wenn man α nach besonderen Abkühlungsversuchen in jedem Einzelfalle berechnet, dürfte es nicht leicht sein, eine wesentlich größere Genauigkeit zu erzielen als durch Annahme der allgemeinen, theoretisch und experimentell wohl begründeten Funktion nach Nusselt.

Umgekehrt kann übrigens Gleichung (18) dazu dienen, den Wärmeübergang von einem Stabe an Luft (allerdings bei nicht überall gleicher Oberflächentemperatur) einfach zu bestimmen, wenn seine Wärmeleitzahl bekannt ist. Man muß hierzu nur die Temperatur in dem Stabe an einigen Stellen messen, und vermeidet die Bestimmung der übergehenden Wärmemenge, die meistens mit größeren Schwierigkeiten verbunden ist.

6. Kritik der Genauigkeit. Zum Schluß noch einige Worte über die mit Gleichung (18) erreichbare Meßgenauigkeit: Die Durchrechnung eines Zahlenbeispieles entsprechend den in Fig. 3 für die Aluminium-Legierung dargestellten Verhältnissen (einseitig erwärmter Stab von 30 cm Länge) ergibt, daß ein Fehler von 0,1° in der Temperaturmessung bereits mehrere Prozent in λ ausmacht, wobei es aber notwendig ist, bei den Rechnungen noch die hundertstel Grad mitzuführen, weil die Methode auch gegen rechnerische Ungenauigkeiten sehr empfindlich ist. Man wird also bestrebt sein, die Differenz $t_{x+1} + t_{x-1} - 2t_x$ möglichst groß zu machen. Man darf also nicht etwa die Wärmeabgabe der Stäbe an die Umgebung verringern, z. B. durch Unterdrückung der Konvektion, was bereits Wiedemann und Franz[1]) mit negativem Erfolg versucht haben. Ein brauchbares Mittel ist dagegen die Vergrößerung der Meßlänge Δx. Dabei muß man aber beachten, daß in Gleichung (18) die Annahme enthalten ist, daß α und λ in dem Bereich $2\Delta x$ konstant sind. Man darf also Δx auch nicht zu groß wählen. Die gleiche Schwierigkeit besteht, wenn man t_0 größer macht. Nötigenfalls muß man durch graphische Interpolation noch weitere Punkte zwischen den gemessenen Temperaturpunkten ermitteln, λ aus je drei Punkten für die einzelnen Teile der Temperaturkurve berechnen und aus den so erhaltenen Werten für λ das Mittel bilden oder den Temperaturkoeffizienten berechnen.

Eine andere wirksamere Möglichkeit zur Vergrößerung der Meßgenauigkeit, auf die schon Diesselhorst[2]) aufmerksam gemacht hat, besteht darin, statt des einen Endes beide Enden des Versuchsstabes zu erwärmen. Die nach Gleichung (9) berechneten Temperaturkurven für einen einseitig und einen zweiseitig erwärmten Stab aus der Aluminium-

[1]) G. Wiedemann und R. Franz, Pogg. Ann. 89, 497, 1853.
[2]) H. Diesselhorst, Enzykl. d. Math. Wiss., 5. Band, 1. Teil, S. 217.

Legierung sind in Fig. 4 dargestellt. Sie zeigen, daß bei zweiseitiger Erwärmung die Temperatur über die Stablänge und somit auch α und λ viel weniger veränderlich sind[1]). Dabei ist aber, wenn man z. B. die Temperaturen $t_{\nu+1}$, t_ν und $t_{\nu-1}$ bei $x = 5$, $x = 15$ und $x = 25\,\text{cm}$ mißt, die für die Genauigkeit der Messung und Rechnung maßgebende Differenz $t_{\nu+1} + t_{\nu-1} - 2t_\nu$ sogar größer als bei einseitig erwärmtem Stabe. In der gleichen Abbildung ist noch zum Vergleich gestrichelt die Temperaturkurve für einen unendlich langen Stab eingetragen.

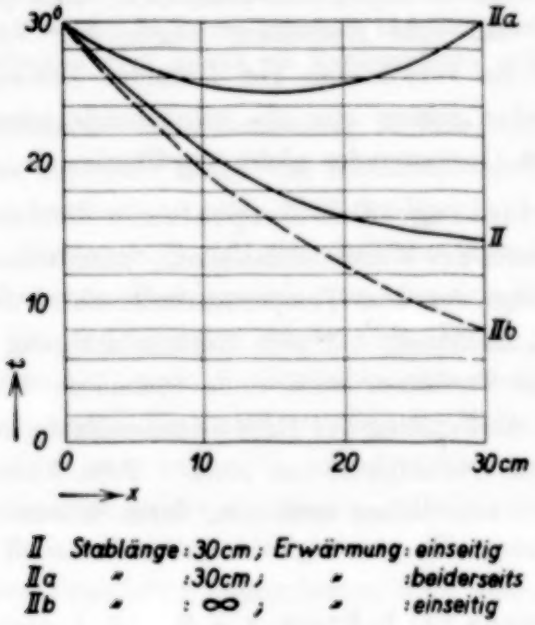


Fig. 4.
Axiale Temperaturverteilung in gleichlangen ein- oder zweiseitig erwärmten Stäben.

Bei richtiger Bewertung der mit Thermoelementen erreichbaren Meßgenauigkeit und der noch bestehenden Unsicherheit unserer Kenntnis von α, die übrigens nach dem auf Seite 680 angedeuteten Meßverfahren verbessert werden könnte, wird man dem Despretzschen Verfahren, auch mit allen oben angegebenen Verbesserungen, heute im allgemeinen höchstens eine Genauigkeit von einigen Prozent zuerkennen dürfen. Nur beim Vergleich von Stäben mit nicht sehr verschiedener Wärmeleitfähigkeit wird man eine größere Genauigkeit erreichen können.

Messungen, bei denen der Wärmeübergang nach Gleichung (6a) eliminiert wurde, sind dagegen, wie aus den letzten Spalten der Tabelle 2 hervorgeht, mit sehr viel größeren Fehlern behaftet. Das gilt z. B. für

[1]) Die Kurve II in Fig. 4 ist identisch mit Kurve II in Fig. 3.

die Messungen von Wiedemann und Franz[1]) bei der berühmten Untersuchung, die zur Aufstellung des nach ihnen benannten Gesetzes führte. Auch bei der Vergleichsmessung an ungehärtetem und gehärtetem Stahl[2]), die Kohlrausch ausgeführt hat, ist die Verschiedenheit von α nicht erkannt worden; daß man α in Gleichung (6) ohne weiteres eliminieren dürfe, wird auch neuerdings noch (1922) in dem Lehrbuch der Physik von Chwolson[3]) behauptet. Endlich bringt noch die neueste Auflage (1923) des Lehrbuchs der praktischen Physik von F. Kohlrausch die Despretzsche Methode nach Gleichung (6a) als Übungsaufgabe, ohne Hinweis darauf, daß eine Korrektur wegen der Verschiedenheit des Wärmeübergangs bei verschieden gut leitenden Stäben fast immer unerläßlich ist. Daher schien uns die vorstehende, etwas ausführlichere Behandlung dieses Gegenstandes nicht überflüssig.

Zusammenfassung: Das Despretzsche Verfahren liefert fehlerhafte Verhältniswerte der Wärmeleitfähigkeit, wenn man die Abhängigkeit des Wärmeübergangs von dem Temperaturunterschied zwischen Versuchsstab und Luft vernachlässigt. Durch Berücksichtigung dieser Abhängigkeit läßt sich das Verfahren auch ohne besondere Abkühlungsversuche verbessern, durch Anwendung der Differenzenrechnung in der Auswertung vereinfachen. Eine Genauigkeit von etwa 1 Proz. kann man einstweilen nur beim Vergleich von Stäben erreichen, deren Wärmeleitzahl nicht sehr verschieden ist.

---

[1]) G. Wiedemann und R. Franz, a. a. O.

[2]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **33**, 678, 1888.

[3]) O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, 2. Aufl., 1923, 3. Bd., 1. Abt., S. 377.

(Mitteilung aus dem Physik. Institut der Universität Bonn.)

Zur Struktur der negativen Sauerstoffbanden.

Von **R. Frerichs** in Bonn.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1925.)

Mit einer näher beschriebenen Lichtquelle werden fünf Gruppen des negativen Sauerstoffbandenspektrums im roten, gelben und grünen Teil des Spektrums in der ersten Ordnung eines 6,4 m-Gitters photographiert. Die aufgelösten Teile der linienreichen Banden werden in Serien geordnet und auf Grund von Kombinationsbeziehungen wird daraus ein Kantenschema aufgestellt.

An der Kathode der Glimmentladung in Sauerstoff tritt ein Bandenspektrum auf, das aus einer Reihe von scheinbar regellosen Linienanhäufungen im grünen, gelben und roten Teil des Spektrums besteht. Aus der Zahl der älteren Messungen[1]) sei hier auf eine Arbeit von Steubing[2]) verwiesen, der die erste Photographie von vier derartigen Gruppen nach Aufnahmen mit kleiner Dispersion wiedergibt. In jüngster Zeit sind drei dieser Gruppen von G. Cario in Göttingen mit einem 6,5-m-Gitter aufgenommen worden, und F. Holland hat sich der Mühe unterzogen, daraus ungefähr 900 Linien auszumessen[3]), ohne jedoch irgendwelche Anhaltspunkte für eine Analyse geben zu können. Gleichzeitig und unabhängig davon sind im Bonner Institut die gleichen Gruppen und, außer einer vierten, schon von Steubing angegebenen, noch eine weitere, bisher unbekannte bei 6800 Å.-E. gelegene Gruppe ebenfalls mit einem großen Konkavgitter untersucht worden[4]). Das Auftreten weiterer schwacher Linien macht es wahrscheinlich, daß sich die Banden noch weiter nach Rot fortsetzen.

Als Lichtquelle wurde dabei eine Form der Glimmentladung gewählt, die sich nach Versuchen des Verfassers vielfach zur lichtstarken Erzeugung von Bandenspektren bewährt hat. Eine Glaskugel — 3-Literkolben — sitzt mit einem weiten Schliff unmittelbar auf einer Gaede-Stahlpumpe auf, ein seitliches Ansatzrohr trägt ein Fenster aus Glas oder Quarz, und

---

[1]) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **27**, 383, 1878; ferner A. Wüllner, Wied. Ann. **8**, 253, 1879, oder Berl. Akad. 1889, S. 793, und Wied. Ann. **38**, 616, 1889; ferner F. Croze, C. R. **33**, 614, 1910. Vgl. übrigens Kaysers Handbuch, Bd. VI.

[2]) W. Steubing, Ann. d. Phys. **33**, 555, 1910.

[3]) G. Holland, ZS. f. wiss. Phot. **23**, 342, 1925.

[4]) Über Struktur und Erzeugung des Spektrums wurde vorgetragen in der Sitzung des Gauverbandes Rheinland-Westfalen der D. Phys. Ges. in Bonn am 28. Nov. 1925.

zwei weitere Schliffe dienen zur Einführung der Elektroden (Fig. 1). Die Form der Anode ist unwesentlich, sie wird durch einen Kupferstab gebildet. Die Kathode besteht aus einem Aluminiumklotz von $30 \times 30 \times 40$ mm und enthält einen horizontalen Schlitz von 2×30 mm Querschnitt. Bei geeignetem Druck, der durch Nachströmen durch ein Leyboldsches Nadelventil und dauerndes rasches Abpumpen aufrechterhalten wird, zieht sich die ganze Entladung in das Innere des Schlitzes zurück und erfüllt denselben mit intensivem Licht, eine Beobachtung, die an Öffnungen in der Kathode schon früher gemacht worden ist[1]). Die Zuführungen zur Kathode und Anode sind doppelwandig und werden durch fließendes Wasser gekühlt. Durch diese Kühlung des massiven Aluminiumklotzes ist es möglich, derartige Röhren dauernd mit 0,5 bis 1,5 Amp. zu belasten. Als Stromquelle dient hochgespannter Gleichstrom eines Gleichstromumformers. Die Klemmenspannung der Röhre beträgt 500 bis 600 Volt und ein Ballastwiderstand von 1200 Ohm verhindert den Übergang der Entladung in die Bogenform. Die Konzentration des Lichtes in dem engen Schlitz, der durch das Fenster — „end-on" — auf den Spektroskopspalt abgebildet wird, erlaubt kurzfristige Aufnahmen. Beispielsweise lassen sich mit einer derartigen Röhre bei Stickstoffüllung die negativen Banden des Stickstoffs in der zweiten Ordnung eines 6,4-m-Gitters in 15 Min. genügend exponiert erhalten[2]).

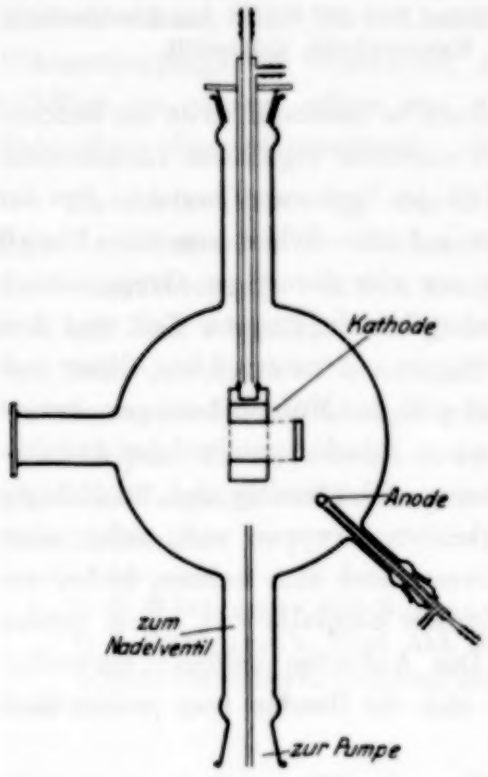


Fig. 1.

Der starke Potentialgradient an der Kathode begünstigt in auffallender Weise das Auftreten der „negativen" Banden, die nach Versuchen von W. Wien am Stickstoff ionisierten Molekülen zuzuordnen

[1]) B. Reismann, Diss., Münster 1913.

[2]) Vgl. auch M. Fassbender, Untersuchungen über das negative Stickstoffbandenspektrum, ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924, wo vom Verfasser eine ähnliche, lichtschwächere Anordnung verwendet wurde.

sind, gegenüber den neutralen „positiven“ Banden, die in der positiven Säule vielfach als störende Überlagerungen auftreten.

Unter Verwendung von käuflichem Sauerstoff wurden mit dieser Lichtquelle fünf Gruppen des negativen Sauerstoffspektrums aufgenommen bei Belichtungszeiten von 3 bis 8 Stunden. Die Dispersion des benutzten Gitters betrug 2,62 Å.-E./mm, die erreichte Auflösung $\backsim$ 60 000. Als Plattenmaterial erwies sich günstig: Für $\lambda\lambda$ 5300 bzw. 6400 bis 7000 Westendorp und Wehner-Rotetikettplatten, mit Pinaflavol bzw. Dicyanin sensibilisiert, für 5600 Schleussner-Viridinplatte und für 6000 Ilford-Special-Panchromaticplatten.

Die Analyse des Spektrums wird dadurch sehr erschwert, daß jede Gruppe aus mehreren einander überlagernden Banden besteht, die keine wesentlichen Intensitätsunterschiede gegeneinander aufweisen, so daß es nicht wie bei anderen Bandenspektren gelingt, dominierende Linienserien herauszufinden. Aus diesem Grunde beschränkt sich die vorliegende Untersuchung zunächst nur auf den übersichtlichen Teil der Banden an

Fig. 2.

der langwelligen Seite jeder Gruppe. Dort beginnt eine jede Gruppe mit einer schwachen, nicht meßbaren Vorbande, dann folgt eine scharfe Kante (Fig. 2). Von jeder dieser Kanten laufen zwei Linienserien nach Violett hin, die sich etwa je 10 bis 11 Glieder weit verfolgen lassen und in den Tabellen 1 bis 5 zusammengestellt sind. Je eine dieser Serien weist dabei in der Nähe der Kante ein deutliches Intensitätsminimum auf, das die „Nullinie“ enthält. Die Messungen wurden nach der im hiesigen Institut ausgearbeiteten Projektionsmethode[1]) ausgeführt, die für die vorliegenden Zwecke hinreichende Genauigkeit ergibt. Bei den Banden 6026 und 5632 wurden mit einigen Ausnahmen Messungen von Holland verwandt[2]).

[1]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **25**, 247, 1924.

[2]) In den Messungen von Holland sind die tausendstel Å.-E. angegeben, obgleich vielfach Dubletts von 0,1 Å.-E. nicht aufgelöst worden sind. Ferner sind, wohl durch ein Versehen, bei der Gruppe 5295 die λ_{vak} durchweg um 0,027 Å.-E. kleiner als in den Kayserschen Tabellen der Schwingungszahlen angegeben, wodurch die ν_{vak} entsprechend umzurechnen sind.

Tabelle 1. λ 6856.

$Q_1(m)$				$Q_2(m)$			$Q_1(m) - Q_2(m)$
m	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	
2	6852,67	14588,83	4,81	6856,41	14580,87	0,18	7,96
3	50,41	593,64	6,03	56,33	81,05	1,44	12,59
4	47,58	599,67	7,10	55,65	82,49	2,75	17,18
5	44,25	606,77	8,55	54,36	85,24	3,89	21,53
6	40,25	615,32	9,69	52,53	89,13	5,25	26,19
7	35,72	625,01	11,01	50,07	94,38	6,64	30,63
8	30,58	636,02	12,36	46,95	601,02	7,89	35,00
9	24,81	648,38	13,78	43,25	08,91	9,43	39,47
10	18,40	662,16	15,30	38,84	18,34	10,79	43,82
11	11,29	677,46	16,77	33,79	29,13	12,24	48,33
12	03,52	694,23		28,08	41,37		52,86

Tabelle 2. λ 6419.

$Q_1(m)$				$Q_2(m)$			$Q_1(m) - Q_2(m)$
m	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	
1	6417,03	15579,31	3,27	*6418,62	*15575,38	—	3,93
2	15,65	82,58	4,60	*19,00	*74,45	—	8,13
3	13,76	87,18	5,64	19,00	74,45	0,93	12,73
4	11,44	92,82	6,64	18,62	75,38	2,08	17,44
5	08,71	99,46	7,71	17,76	77,46	3,23	22,00
6	05,54	607,17	8,94	16,48	80,69	4,35	26,48
7	01,88	16,11	10,17	14,64	85,04	5,59	31,07
8	397,71	26,28	11,31	12,34	90,63	6,80	35,65
9	93,08	37,59	12,51	09,54	97,43	8,19	40,16
10	87,97	50,10		06,19	05,62		44,48

Tabelle 3. λ 6026.

$Q_1(m)$				$Q_2(m)$			$Q_1(m) - Q_2(m)$
m	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	
1	6024,65	16593,90	3,58	*6025,87	*16590,53	—	3,37
2	23,35	97,48	4,15	*26,36	*89,17	—	8,31
3	21,84	601,63	5,11	26,54	88,70	0,47	12,93
4	19,98	06,74	6,04	26,36	89,17	1,34	17,57
5	17,80	12,78	7,15	25,87	90,53	2,34	22,25
6	15,21	19,93	8,10	25,38	92,87	3,63	27,06
7	12,28	28,03	9,11	23,70	96,50	4,60	31,53
8	08,99	37,14	10,23	22,03	601,10	5,64	36,04
9	05,26	47,37	11,30	19,98	06,74	6,93	40,63
10	01,22	58,67		17,47	13,67		45,00

Die mit einem Stern versehenen Linien sind überlagert und nur aus dem Serienverlauf berechnet.

Die letzte Spalte einer jeden Tabelle enthält Kombinationsbeziehungen, die zur Aufstellung des Kantenschemas führen. Danach folgt aus der

Tabelle 4. λ 5632.

$Q_1(m)$				$Q_2(m)$			$Q_1(m) - Q_2(m)$
m	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	
1	5630,13	17756,66	3,06	*5631,38	*17752,72	—	3,94
2	29,16	59,72	3,88	*31,83	*51,29	—	8,43
3	27,93	63,60	4,66	*32,04	*50,63	—	12,97
4	26,45	68,26	5,24	32,04	50,63	0,66	17,63
5	24,79	73,50	6,17	31,83	51,29	1,43	22,21
6	22,84	79,67	7,00	31,38	52,72	2,35	26,95
7	20,63	86,67	7,80	30,63	55,07	3,35	31,60
8	18,17	94,47	8,81	29,57	58,42	4,20	36,05
9	15,39	803,28	9,78	28,24	62,62	5,22	40,66
10	12,30	13,06	10,28	26,59	67,84	6,03	45,22
11	09,07	23,34		24,68	73,87		49,47

Tabelle 5. λ 5295.

$Q_1(m)$				$Q_2(m)$			$Q_1(m) - Q_2(m)$
m	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	λ_L	ν_{vak}	Δ_ν	
3	5291,97	18891,31	4,11	—	*78,25	—	13,06
4	90,82	95,42	4,44	—	*877,69	—	17,73
5	89,57	99,88	5,19	5295,79	18877,69	0,56	22,19
6	88,12	905,07	5,86	95,63	78,25	1,28	26,82
7	86,48	10,93	6,62	95,27	79,53	1,94	31,40
8	84,63	17,55	7,34	94,73	81,47	2,70	36,08
9	82,58	24,89	8,03	93,97	84,17	3,53	40,72
10	80,34	32,92	8,88	92,98	87,70	4,47	45,12
11	77,89	41,70	9,67	91,73	92,17	5,18	49,53
12	75,20	51,37	10,10	90,28	97,35	—	54,02
13	72,39	61,47		—	—		—

Gleichheit der mit $Q_1 - Q_2$ bezeichneten Differenzen, daß die Banden 5295, 5632 und 6062 und nur diese je einen Term gemeinsam haben. Die Bildung anderer Kombinationen führt zu keinen weiteren „gemeinsamen“ Differenzen. Die Tabelle 6 gibt das Schema der aus dem Serienverlauf extrapolierten Nullinien an.

Tabelle 6.

n	$n' = 0$	1	2
0	16 592,2 (6 026)	15 577,0 (6 419)	14 584,0 (6 856)
1	17 754,7 (5 632)		
2	18 881,5 (5 295)		

Nach diesem Schema besitzt das negative Sauerstoffspektrum keine gemeinsamen Terme mit den anderen Sauerstoffbandensystemen, soweit sie bis jetzt bekannt sind (s. unten). Die weiteren Banden, die den freigelassenen Quantenübergängen zugehören, liegen innerhalb der Gruppen und konnten bei der großen Liniendichte (6 bis 8 pro Å.-E.) bisher nicht mit Sicherheit herausgefunden werden.

Im Einklang mit dem Fehlen jeder weiteren Kombinationsbeziehungen zwischen Banden gleichen Anfangsterms ($\lambda\lambda$ 6856, 6419 und 6026) sollen die beiden Zweige hier als Q-Zweige folgender Form gedeutet werden:

$$Q_1(m) = \nu_0 + F(n\,n'\,m) - f_1(n\,n'\,m),$$
$$Q_2(m) = \nu_0 + F(n\,n'\,m) - f_2(n\,n'\,m).$$

Der Verlauf der Differenzen $Q_1 - Q_2$ zeigt ferner, daß die beiden Serien an der Nullinie einander nicht stetig fortsetzen. Die gleiche Unstetigkeit ist sowohl bei den anderen Bandensystemen des Sauerstoffs, den atmosphärischen und den ultravioletten Banden, wie auch allgemein bei Banden homöopolarer Moleküle festgestellt worden[1]).

Kurz sei ferner noch auf die P- und R-Zweige eingegangen. Da schon öfters die Beobachtung gemacht worden ist, daß die Q-Zweige an Intensität bedeutend überwiegen[2]), liegt es nahe, die schwachen Vorbanden zusammen mit weiteren schwachen Linien im Verlauf der Banden als positiven und negativen Zweig zu deuten, doch erlaubt das vorliegende Aufnahmematerial noch keine sichere Einordnung.

Diese und die Deutung verschiedener anderer Serien innerhalb der einzelnen Bandengruppen bleiben einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten.

Herrn Dr. Mecke schulde ich Dank für nützlichen Rat bei der Analyse des Spektrums.

Bonn, Dezember 1925.

---

[1]) Vgl. R. Mecke, Bericht über Bandenspektra, Phys. ZS. **26**, 217, 1925, und ZS. f. Phys. **31**, 709, 1925; ferner C. Runge, Physica **1**, 254, 1921, und T. Heurlinger, Diss., Lund 1918.

[2]) Vgl. G. Erikson und E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 778, 1925.

Das Aspirationspsychrometer.

Von **H. Ebert** in Charlottenburg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Dezember 1925.)

Nach der allgemeinen Theorie sind für das Aspirationspsychrometer in Anlehnung an Gramberg Tabellen bis 150° (bzw. 130°) berechnet, die die Feuchtigkeit der Luft in Abhängigkeit von der Temperatur des trockenen Thermometers und der Psychrometerdifferenz geben. Die Berechnung ist für einen Totaldruck von 760 mm, einen Partialdruck der Luft von 760 mm und einen Totaldruck von 355 mm Quecksilbersäule durchgeführt.

1. Theorie. Die Psychrometergleichungen und -tabellen. Zur Messung des Feuchtigkeitsgehalts der Luft werden die Begriffe der absoluten und relativen Feuchtigkeit, des Dunstdruckes und des Taupunktes gebraucht[1]).

Die „absolute Feuchtigkeit" f gibt an, wieviel Gramm Wasserdampf in einem Kubikmeter enthalten sind.

Die „relative Feuchtigkeit" φ ist das Verhältnis des bei einer Temperatur t wirklich vorhandenen Wassergehaltes (f) zu dem (f_0), der bei der betreffenden Temperatur die Luft sättigen würde; $\varphi = \frac{f}{f_0}$.

Der Dunstdruck p_d ist der Druck des Wasserdampfes, gemessen in Millimeter Quecksilbersäule. p_t ist der Dunstdruck bei Sättigung, so daß die relative Feuchtigkeit auch definiert werden kann durch das Verhältnis $\frac{p_d}{p_t} = \varphi$.

Der Taupunkt endlich ist diejenige Temperatur, bei der die Luft mit dem vorhandenen Wasserdampf gesättigt wäre.

Von den Methoden zur Bestimmung des Feuchtigkeitgehaltes der Luft — die der Absorption, Verdunstung und des Niederschlags — ist die der Verdunstung wegen der Einfachheit der Ablesung am gebräuchlichsten.

Das Augustsche Psychrometer bedient sich zweier Thermometer, von denen das eine befeuchtet wird, so daß sich in seiner Nähe die Luft mit Wasserdampf sättigen kann. Hierbei wird Wärme verbraucht, das befeuchtete Thermometer sinkt, während das trockene Thermometer die jeweilige Temperatur des ursprünglichen Gemisches anzeigt. Je mehr Wasser am feuchten Thermometer verdunsten muß, d. h. je geringer die

[1]) Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. Berlin und Leipzig, Teubner, 1923. A. Gramberg, Techn. Messungen. Berlin, Springer, 1923.

relative Feuchtigkeit φ ist, um so mehr wird sich das feuchte Thermometer abkühlen. Die Differenz der Temperatur des feuchten Thermometers (t_f) und des trockenen (t), die psychrometrische Differenz, $t - t_f$, ist ein Maß für φ. Experimentell wurde gefunden $p_d = p_f - a\,B\,(t - t_f)$ oder $\frac{p_d}{p_t} = \varphi = \frac{p_f}{p_t} - \frac{a\,B\,(t - t_f)}{p_t}$, wo p_d, p_t, t, t_f und φ die oben gegebene Bedeutung haben, p_f der Dunstdruck bei der Temperatur t_f, B der Barometerstand und a eine Konstante ist, die vom Bewegungszustand der Luft und bedingt auch von der Temperatur abhängt, je nachdem nur das feuchte oder gar beide Thermometer unter Null Grad zeigen oder nicht.

Um vor allem die Unsicherheit wegen der Veränderlichkeit der Konstanten a zu beseitigen, umgab Assmann die Gefäße der Thermometer mit besonderen Schutzrohren und erzeugte in ihnen mit einem Uhrventilator einen Luftstrom von mindestens 2 m/sec Geschwindigkeit. Die empirische Formel zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit lautet dann $p_d = p_f - 0{,}00066\,B\,.(t - tf), \frac{p_d}{p_t} = \varphi = \frac{p_f}{p_t} - 0{,}00066\,B\,\frac{t - t_f}{p_t}$ oder bei einem mittleren Barometerstand von 755 ± 15 mm $p_d = p_f - 0{,}5\,(t - t_f)$, $\varphi = \frac{p_f}{p_t} - 0{,}5\,\frac{t - t_f}{p_t}$, eine Formel, deren Konstante $a = 0{,}5$ Sprung[1]) experimentell bestimmte.

Zur Ableitung einer allgemeinen Theorie hat bereits August den Grund gelegt. Sie ist später von einer Anzahl Forscher weitergebildet und kürzlich von Gramberg ausführlich dargetan und weitergeführt. Einem mehrfachen Wunsche der interessierten Kreise entsprechend, sollen die Theorie und die nach ihr berechneten Tabellen hier wiedergegeben werden. Wird ein Gemisch Luft–Wasserdampf von der Temperatur t und dem Gehalt φ mit Hilfe eines Assmannschen Psychrometers untersucht, so wird das trockene Thermometer t, das feuchte dagegen tiefer (t_f) zeigen, da hier Wasser verdunstet. Die dazu benötigte Wärme gibt im stationären Zustande, d. h. wenn das feuchte Thermometer seinen tiefsten Stand erreicht hat, das Gemisch her. Alsdann muß die Abnahme des Wärmeinhalts des herankommenden Dampf–Luftgemisches gleich der für die Verdunstung am feuchten Thermometer aufgewendeten Verdampfungswärme sein, mit anderen Worten: der Wärmeinhalt (i_{f1}) der vom feuchten Thermometer angereichert fortgehenden Luft ist gleich der Summe der Wärmeinhalte $i_{t\varphi}$ der herbeikommenden trockeneren Luft zuzüglich des

[1]) A. Sprung, Das Wetter 5, 105, 1888.

Wärmeinhalts $i_w \cdot w$ der verdunsteten Feuchtigkeitsmenge w vor dem Verdunsten,

$$i_{f1} = i_{t\varphi} + i_{w1} \cdot w \tag{1}$$

oder

$$i_{t\varphi} = i_{f1} - i_w \cdot w. \tag{2}$$

Bei der Berechnung ist alles auf 1 kg Luftgehalt bezogen, da die Luftmenge sich nicht bei den Versuchen ändert. In 1 cbm Luft—Wassergemisch sind γ_l kg trockene Luft und γ_d kg Dampf, mithin kämen auf 1 kg Luftgehalt $\frac{\gamma_d}{\gamma_l}$ kg Feuchtigkeit.

Die einzelnen Glieder der Formel (2) berechnen sich zu

$$i_{t\varphi} = c_p \cdot t + \varphi \cdot \frac{\gamma_t}{\gamma_l} \cdot \lambda_t, \tag{3a}$$

$$i_{f1} = c_p \cdot t_f + \frac{\gamma_f}{\gamma_{lf}} \cdot \lambda_f \tag{3b}$$

und

$$i_w \cdot w = c_w \cdot t_f \cdot \frac{\gamma_f - \varphi \cdot \gamma_t}{\gamma_{lf}}. \tag{3c}$$

Es bedeuten c_p und c_w die spezifischen Wärmen der Luft und des Wassers, t_f die Temperatur des feuchten Thermometers, φ den Feuchtigkeitsgehalt, γ_t (bzw. γ_f) das spezifische Gewicht des gesättigten Wasserdampfes bei der Temperatur t (bzw. t_f) und γ_l (bzw. γ_{lf}) das spezifische Gewicht der Luft bei den entsprechenden Temperaturen.

w, die bis zur Sättigung verdampfende Wassermenge, ist gleich $\frac{\gamma_f - \varphi \cdot \gamma_t}{\gamma_{lf}}$. Denn um die Luft bei t_f zu sättigen, sind γ_f kg/m³ nötig. $\varphi \cdot \gamma_t$ sind bereits vorhanden, es fehlen mithin $\gamma_f - \varphi \cdot \gamma_t$. Das bezogen wiederum auf 1 kg Luft ergibt für w den angegebenen Wert.

λ_t (bzw. λ_f) ist der Wärmeinhalt eines Kilogramms Sattdampfes bei der Temperatur t (bzw. t_f). Es ist hier der Unterschied des Wärmeinhalts des gesättigten und des überhitzten Dampfes nicht berücksichtigt.

$t - t_f$ läßt sich explizite als Funktion von φ angeben, wenn $\gamma_{lf} = \gamma_l$ gesetzt wird, eine Annahme, die für kleine und sehr große φ und für Temperaturen bis zu 40° gerechtfertigt ist. In diesem Falle führen die Gleichungen (2) und (3a, b, c) zu der Sprungschen Formel.

Ohne diese vereinfachende Annahme löst Gramberg[1]) graphisch Gleichung (2) wie folgt:

Es wird φ als Abszisse, der Wärmeinhalt i als Ordinate aufgetragen (siehe Fig. 1). Das sei geschehen für die Temperaturen t_1, t_2 und t_3; links für die trockene Luft, also $\varphi = 0$. Die Ordinaten enden bei A_1, A_2 und A_3; rechts für vollkommen gesättigte Luft, also $\varphi = 1$.

[1]) l. c. S. 471 u. 472.

Die Endpunkte dieser Ordinaten sind B_1, B_2 und B_3. Die Verbindungslinie $A_1 B_1$ zeigt die Abhängigkeit des Wärmeinhalts von φ bei der Temperatur t_1, eine Kurve, die nur in niedrigeren Temperaturen gradlinig verläuft.

Zur Abszissenachse wird je eine Parallele durch B_1, B_2 und B_3 gezogen, die die Ordinatenachse in C_1, C_2 und C_3 schneiden. Alsdann ist $A_1 C_1$ (bzw. $A_2 C_2$, $A_3 C_3$) der Wärmeinhalt des Sattdampfes bei der Temperatur t_1 (bzw. t_2 und t_3).

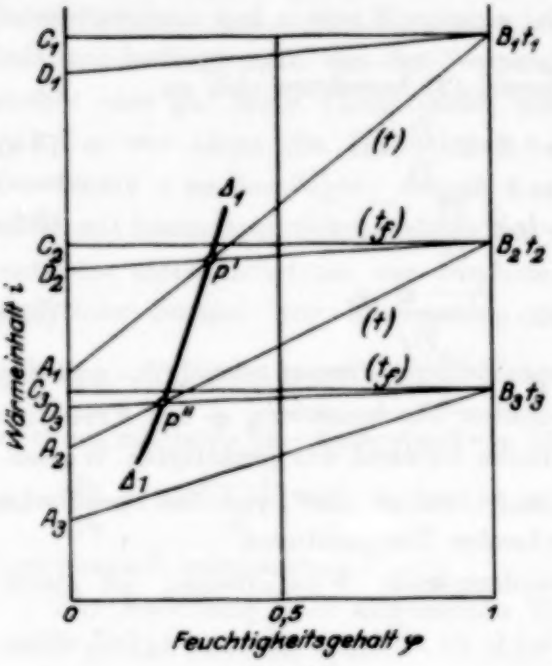


Fig. 1.

$C_1 D_1$, $C_2 D_2$ und $C_3 D_3$ stellen ferner — von C_1 (bzw. C_2 und C_3) aus abgetragen — die Größe $i_w . w$ dar für den Fall, daß 1 kg Luft vollkommen gesättigt werden muß. Die Verbindungslinie $B_1 C_1$ (bzw. $B_2 C_2$ und $B_3 C_3$), die stets eine gerade Linie ist, gibt die Abhängigkeit der Differenz $i_{ft} - i_w . w$ von φ an.

Es sei nun $t_1 - t_2 = t_2 - t_3$, mithin auch $A_1 A_2 = A_2 A_3$, während $B_1 B_2$, $B_2 B_3 \ldots$ und $C_1 D_1$, $C_2 D_2$ mit sinkender Temperatur schnell abnehmen.

Nun bedeute t_1 die Temperatur des trockenen, t_2 die des feuchten Thermometers, dann stellt $A_1 B_1$ die Größe $i_{t_1 \varphi}$ in Abhängigkeit von φ dar, $B_2 C_2$ das i_{f1}. Es ist $B_2 D_2$ die zu jedem φ gehörige Größe $i_{f1} - i_w w$. Im Punkte P' ist gerade Gleichung (2) erfüllt. Seine Abszisse gibt daher den gesuchten Feuchtigkeitsgrad φ, wenn das trockene Thermometer t_1, das feuchte t_2 zeigt, also die psychrometrische Differenz $\Delta_1 = t_1 - t_2$ ist.

Das analoge durchgeführt für die Temperaturen t_2 und t_3, wo t_2 nunmehr für das trockene, t_3 für das feuchte Thermometer gilt, führt zum Punkte P'', nach Voraussetzung für dieselbe psychrometrische Differenz Δ_1.

Die Kurve durch $P' P''$ gibt mithin für die Temperaturdifferenz Δ_1 das jeweilige φ an, wenn die Linien $A_1 B_1$, $A_2 B_2 \ldots$ mit den betreffenden Temperaturen beziffert werden und der Schnittpunkt die Kurve $P' P''$ mit der zur Temperatur des trockenen Thermometers gehörenden AB-Linie aufgesucht wird.

Tabelle 1.

Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Prozenten bei einem Totaldruck von 760 mm Hg.

$t-t_f$	Temperatur in Graden															
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1		87 88	92 91	93	94	94	95	95	96	96	97					
2		75 76	84 83	86	88	88	89	90	92	93	94					
3		63 65	76 74	79	82	83	84	86	88	90	92					
4		53 54	67 66	72	76	78	80	81	84	88	89					
5		42 44	59 59	66 67	71	73	75	78	81	84	86					
6		32 34	52 51	60 61	66	69	72	74	77	80	82					
7		23 24	45 44	55 55	61	65	68	71	74	77	79					
8		14 14	37 37	50 50	56	60	64	67	71	74	76					
9		6	30 30	45 44	51	57	61	64	67	71	74					
10		0	24 24	39 39	43	53	57	61	63	67	71					
12			11 11	30 30	39	46	50	54	57	62	65					
15				16 17	29	37	42	46	49	53	57	63				
17				8	23	32	36	41	44	48	52	57				
20					14	24	29	34	38	41	46	50				
23					8	20	25	29	34	37	42	45	50			
25					2	13	20	24	29	31	36	40	45			
30						3	11	16	21	25	28	31	36			
35							4	11	14	19	22	25	28			
40								5	9	13	16	19	22	27		
45								1	5	9	12	15	17	21		
50									2	5	8	11	13	16	20	
55										3	5	9	10	13	16	20
60										1	3	6	8	10	12	15
65											2	4	6	8	10	12
70												2	4	6	8	9
75												1	3	5	6	7
80													1	3	5	6
85														2	3	5
90														1	2	3
95															1	2
100																2
105																1

Gramberg hat in analoger Weise Kurven auch für höhere Temperaturen gezeichnet.

Bei Aufstellung der weiter unten mitgeteilten Tabellen ist ähnlich verfahren. Es sind von 10 zu 10° für Temperaturen bis 150° (bzw. 130°) und von 10 zu 10 Proz. der Feuchtigkeit die zugehörigen i_t, bis 100° (bzw. 80°) die i_{f1} und $i_w w$ berechnet. Weiter ist dann die Temperatur gesucht, bei der Gleichung (2) erfüllt ist. Das ergab t_f. Darauf wurde $t - t_f$ gebildet und ebenfalls graphisch auf volle Temperaturdifferenzen umgerechnet, so daß in den Tabellen 1 bis 3 die erste wagerechte Reihe die Temperatur des trockenen Thermometers, die erste senkrechte die runden Temperaturdifferenzen enthält.

Tabelle 2. Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Prozenten für einen Partialdruck der Luft von 760 mm Hg.

$t-t_f$	Temperatur in Graden															
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1		88	92	94	95	95	96	96	96	97	97	97	97	98	98	98
2		76	84	87	90	90	91	92	92	93	93	93	93	93	93	93
3		64	76	81	84	85	86	87	87	88	88	89	89	90	90	91
4		53	68	74	78	80	82	83	84	84	86	86	86	87	87	88
5		43	60	68	73	75	77	79	80	81	82	83	83	84	84	85
6		33	53	62	67	71	73	75	76	76	78	79	80	80	81	82
7		23	45	56	62	66	69	71	74	75	76	77	78	79	79	80
8		14	37	50	57	62	65	66	69	70	72	73	74	75	76	78
9		6	30	45	52	57	61	65	67	68	70	71	72	73	74	75
10			24	40	47	53	57	60	62	63	66	67	69	69	71	72
12			11	31	40	46	50	54	56	58	60	62	63	64	65	67
15				17	29	36	42	48	51	53	54	55	56	58	59	60
16				13	26	33	39	43	46	48	51	52	54	56	57	58
20					14	23	29	34	37	39	42	45	46	48	49	50
22					8	18	24	30	33	36	38	41	43	44	46	47
25					1	11	19	24	27	30	33	36	37	39	41	42
30						2	11	16	20	23	26	29	31	32	34	35
35							4	9	14	17	20	23	25	26	28	30
40								4	8	12	15	18	20	22	24	25
45								1	4	9	11	13	16	18	20	21
50									1	6	8	10	12	14	16	18
55										3	5	7	9	11	13	15
60										1	3	5	7	8	10	12
65											1	3	5	7	8	10
70												2	3	5	7	8
75												1	2	4	6	7
80													1	2	4	5
85														2	3	4
90														1	2	2
95															2	2
100															1	1

Die anderen Felder sind entsprechend der Rechnung und graphischen Darstellung mit dem zugehörigen φ ausgefüllt. Solches ist zunächst für einen konstanten Totaldruck von 760 mm Quecksilbersäule durchgeführt (siehe Tabelle 1).

In Tabelle 2 ist der Fall behandelt, daß in einem Raum der einmal vorhandene Druck der Luft von 760 mm konstant gehalten wird, der Dampfdruck sich dagegen bis zum Sättigungsdruck beliebig einstellen kann.

In Tabelle 3 endlich ist das Ergebnis der Rechnung bis 130° für einen kleineren Totaldruck wiedergegeben. Es sind hierfür 355 mm Quecksilbersäule gewählt, weil dieser Druck etwa $^1/_2$ Atm. entspricht und zugleich den Sättigungsdruck von 80° darstellt.

Tabelle 3.

Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Prozenten bei einem Totaldruck von 355 mm Hg.

$t-t_f$	Temperatur in Graden													
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1		92	93	94	94	95	95	95	96					
3		75	78	81	83	85	86	87	88					
5		59	66	70	73	75	78	79	81					
8		39	49	56	60	63	66	69	71					
10		27	40	47	52	56	59	62	65					
13		12	26	36	42	46	50	53	56	57				
15		4	17	30	36	40	44	48	51	53				
18			7	21	28	33	37	41	44	46				
20			0	15	23	29	33	37	40	42	(46)			
23				7	17	23	28	31	33	36	41			
25				2	13	20	24	28	31	33	37			
30					5	12	17	20	23	26	30	(31)		
35						5	12	15	17	20	23	26		
40							7	10	12	15	18	21	(22)	
45							2	7	9	12	14	16	18	
50								3	6	8	10	12	14	
55									3	6	8	10	12	
60										3	5	7	9	(11)
70											2	3	5	7
80											0	1	3	5
90													1	2
100														1

Für die Tabellen 1 und 3 ist eine Grenze da gegeben, wo der Druck des Dampfes 760 (bzw. 355) mm Quecksilbersäule erreicht. Alsdann muß der Partialdruck der Luft Null sein. In den Gleichungen (3) wird mithin das zweite Glied unendlich groß, da in diesem Falle das im Nenner stehende spezifische Gewicht der Luft 0 wird. Die Feuchtigkeit, bei der dies für eine bestimmte Temperatur zum ersten Male auftritt, heiße die Grenzfeuchtigkeit φ_0. Sie ist für beide Fälle — sowohl für 760 wie für 355 mm — in Tabelle 4 niedergeschrieben. φ_0 ist also nichts anderes als der Quotient $\frac{760}{p_t}$ bzw. $\frac{355}{p_t}$, wo p_t den zur Temperatur t gehörigen Sättigungsdruck bedeutet, genommen für Temperaturen, bei denen $p_t > 760$ bzw. 355 mm Quecksilbersäule ist.

Da in den Tabellen 1 bis 3 nicht immer die zur Feuchtigkeit $\varphi = 0$ gehörige Temperaturdifferenz auftritt, ist in einer besonderen Tabelle 5 die Abhängigkeit der Temperatur des feuchten Thermometers (t_f) von der des trockenen (t) bei der Feuchtigkeit $\varphi = 0$ angegeben.

Tabelle 4. Grenzfeuchtigkeit.

a) Totaldruck 760 mm Hg.		b) Totaldruck 355 mm Hg.	
t	φ	t	φ
100	100	80	100
110	70,7	90	67,5
120	51,3	100	46,8
130	37,5	110	33,1
140	28,1	120	23,9
150	21,4	130	17,5
		140	13,1
		150	9,9

Tabelle 5. Abhängigkeit der Temperatur des feuchten Thermometers (t_f) von der des trockenen (t) bei der Feuchtigkeit 0.

t	$p = 760$ mm Hg t_f	$p = 355$ mm Hg t_f	t	$p = 760$ mm Hg t_f	$p = 355$ mm Hg t_f
0°	—	—	80°	26,5°	16,5°
10	+ 0,1°	—	90	29,0	18,5
20	6,0	(— 0,1)°	100	31,0	20,0
30	10,5	+ 4,0	110	33,0	21,5
40	14,5	7,0	120	35,0	23,0
50	18,0	10,0	130	36,5	24,5
60	21,0	12,5	140	38,0	—
70	24,0	14,5	150	39,5	—

Zum Vergleich sind in Tabelle 1 mit kleinen Ziffern die Werte der Feuchtigkeit eingetragen, die das Preußische meteorologische Institut in seinen Aspirationspsychrometertabellen angibt. Diese sind nach der Sprungschen Formel berechnet. Sprung hat l. c. seine Beobachtungen über einen Temperaturbereich von 7,5 bis 21,3° und einen Feuchtigkeitsbereich von 33 bis 70 Proz. ausgeführt.

Die Abweichungen zwischen der Tabelle 1 und der Sprungschen liegen zwischen + 2 und — 2 Proz. Diese Tatsache gibt einige Sicherheit auch für die Werte der Feuchtigkeit, bei denen die Temperatur des feuchten Thermometers bis nahe an 100° kommt, zumal Gramberg durch einen mehr orientierenden Versuch wesentliche Abweichungen von der Theorie nicht feststellte.

Eine gleiche Sicherheit läßt sich für die Tabellen 2 und 3 zurzeit nicht geben. Die in Tabelle 3 eingeklammerten Zahlen sind extrapolierte Werte.

Eine experimentelle Prüfung der Tabellen ist vorgesehen.

Eine Anwendung der Methode des Michelsonschen Sterninterferometers auf die Messung kleiner Teilchen [1]).

Von **Ulrich Gerhardt** in Berlin.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1925.)

Die bekannte Michelsonsche Interferenzmethode zur Bestimmung des Winkelabstandes von Doppelsternen usw. wird mit Erfolg erstmalig zur Größenbestimmung kleiner, im Dunkelfeld sichtbar gemachter Teilchen verwandt. — § 1. Einleitung: Anordnung des Michelsonschen Sterninterferometers und sein Auflösungsvermögen. — § 2. Theoretische Betrachtungen: Formel für die Mikroskopbeobachtungen; Auflösungsvermögen des „Interferenzmikroskops". — § 3. Die interferometrische Messung kleiner Teilchen: Anordnung und Gang der Versuche, Diskussion ihrer Ergebnisse. — § 4. Zusammenfassung.

§ 1. Einleitung. Die bekannte Michelsonsche Interferenzmethode zur Messung der Winkeldistanz von Doppelsternen oder des Winkeldurchmessers einfacher Sterne beruht kurz in folgendem:

Man baut vor ein Objektiv eines Fernrohrs für Sternbeobachtungen einen Doppelspalt mit variabler Spaltdistanz. Dann erzeugen z. B. die Komponenten eines Doppelsterns je ein Interferenzstreifensystem in ihrem Beugungsbilde in der Brennebene des Fernrohrobjektivs. Während nun die Beugungsbilder bei sehr kleiner Winkeldistanz der beiden Komponenten nicht mehr zu trennen sind, erscheinen die beiden Streifensysteme etwas gegeneinander verschoben, und zwar entsprechend jener Winkeldistanz. Durch Veränderung des Abstandes der beiden Spalte kann man die zwei Streifensysteme weiterhin gegeneinander verrücken und es so einrichten, daß die Maxima des einen auf die Minima des anderen fallen und umgekehrt. Dann werden aber die Streifen völlig oder, falls die Komponenten nicht ganz gleich sind, fast völlig verschwinden.

Aus den Intensitätsintegralen berechnete Michelson [2]) den Zusammenhang, der zwischen der Winkeldistanz α des Doppelsterns, der von ihm ausgestrahlten Wellenlänge λ und der Entfernung s der beiden Spalte besteht, falls diese auf das Minimum der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen eingestellt sind. Es ergab sich für das erste Minimum der Ausdruck

$$\alpha = \frac{1}{2}\frac{\lambda}{s}. \qquad (1)$$

[1]) Auszug aus der Berliner Dissertation, eingereicht am 4. Juli 1925. Vgl. auch: Die „Naturwissenschaften" **13**, 533, 1925, und Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 39, 1925.

[2]) Phil. Mag. (5) **30**, 1, 1890.

Ähnliche Betrachtungen auf Grund einer etwas verwickelteren Theorie führten Michelson für den Winkeldurchmesser eines einfachen, überall mit gleicher Intensität leuchtenden Sternes auf den Ausdruck

$$\alpha = 1{,}22\,\frac{\lambda}{s}. \qquad (2)$$

Die Methode wurde durch Messungen an Doppelsternen von Michelson selbst und vielen anderen erprobt und durchaus als brauchbar befunden. Das Auflösungsvermögen eines Fernrohrs kann also mit Hilfe der Interferenzbeobachtungen mehr als verdoppelt werden. Denn bei gewöhnlicher Beobachtung ist dieses bekanntlich durch die lineare Öffnung s' des Objektivs begrenzt und der kleinste auflösbare Winkel α' durch die Beziehung

$$\alpha' = 1{,}22\,\frac{\lambda}{s'}$$

festgelegt. Hier können aber noch Doppelsterne der Distanz

$$\alpha = \frac{1}{2}\,\frac{\lambda}{s}$$

als solche erkannt werden. Da sich ferner s mit Hilfe einer ebenfalls von Michelson[1]) angegebenen Spiegelmethode beliebig weit über den Durchmesser des Objektivs vergrößern läßt, kann man auch das „Auflösungsvermögen" des Fernrohrs noch außerordentlich steigern.

Auch beim Mikroskop setzt die Beugung des Lichtes dem Auflösungsvermögen eine Grenze. Der kleinste meßbare Abstand e' ist hier bekanntlich durch die numerische Apertur des Objektivs $n \cdot \sin u$ bestimmt und für günstigste seitliche Beleuchtung durch den Ausdruck

$$e' = \frac{1}{2}\,\frac{\lambda}{n \cdot \sin u}$$

gegeben.

Der Gedanke liegt nun nahe, mit der beschriebenen Interferenzmethode zu versuchen, auch das Auflösungsvermögen des Mikroskops zu steigern. Michelson[2]) selbst hat diese Idee als erster geäußert; Gehrcke[3]) hat dieselbe ebenfalls ausgesprochen. Ferner erschienen noch, als die vorliegenden Untersuchungen sich bereits ihrem vorläufigen Ende zuneigten, eine diesbezügliche Bemerkung von Gans[4]) sowie eine Arbeit

[1]) l. c.

[2]) Amer. Journ. of Science **39**, 115—121, 1890.

[3]) Die Anwendungen der Interferenzen usw. Die Wissenschaft, Heft 17, S. 120, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1906.

[4]) Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 14, 1925.

von Siedentopf[1]). (Vgl. dazu die folgende Mitteilung.) Jedoch hat bisher keiner der genannten Autoren Messungen ausgeführt. Es seien daher die vom Verfasser mit Erfolg durchgeführten Untersuchungen an im Dunkelfeld sichtbar gemachten Teilchen ausführlich mitgeteilt, deren Ergebnis sich dahin zusammenfassen läßt, daß durch die Interferenzbeobachtungen nach Michelson tatsächlich eine Erweiterung des Auflösungsvermögens des Mikroskops, wenn auch nur in begrenztem Maße (vgl. dazu die folgende Arbeit), möglich ist.

§ 2. Theoretische Betrachtungen. Wir beginnen mit einigen theoretischen Betrachtungen, die wegen der Übertragung der Methode von Fernrohr- auf Mikroskopbeobachtungen notwendig werden.

Während es nämlich dort darauf ankam, die Winkeldurchmesser bzw. die Winkeldistanz α zu bestimmen, wünschen wir hier Aufschluß über den linearen Durchmesser kleiner Teilchen zu erhalten. Von den Winkelgrößen α der Michelsonschen Gleichungen (1) und (2) (siehe S. 697) kann aber leicht auf die entsprechenden linearen Größen geschlossen werden. Dazu wollen wir annehmen, daß die Komponenten des Doppelsterns von der Spaltebene gleich weit entfernt seien, und diese Entfernung d nennen. Der gegenseitige linearеAbstand der Komponenten sei e. Dann gilt für die in Betracht kommenden kleinen Winkel

$$\alpha = \frac{e}{d}. \tag{3}$$

Daraus ergibt sich auf Grund von Gleichung (1) der Ausdruck

$$e = \frac{1}{2}\frac{\lambda . d}{s}. \tag{4}$$

Genau dieselbe Überlegung führt für den linearen Durchmesser einer Sternscheibe aus Gleichung (2) auf die Beziehung

$$r = 1{,}22\,\frac{\lambda . d}{s}. \tag{5}$$

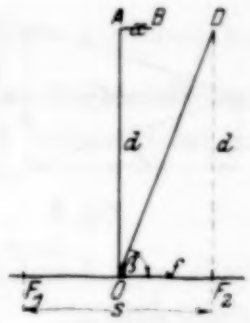


Fig. 1. Es sind: F_1 F_2 der Doppelspalt, $s = 2f$ die Spaltdistanz, $OA = d$ die Entfernung-Objekt-Spaltebene, A und B die leuchtenden Punkte, $x = e$ deren gegenseitige Entfernung.

In der Ableitung dieser beiden Gleichungen steckt die Annahme, daß die Entfernung d des beobachteten Sternes außerordentlich groß ist. Die Verhältnisse gestalten sich natürlich anders, wenn diese Entfernung in die Größenordnung der Spaltdistanz s fällt, wie es bei den Mikroskopbeobachtungen ja der Fall

[1]) Zsigmondy-Festschrift (Erg.-Bd. d. Kolloidzeitschr., Bd. 36).

sein wird. Eine einfache geometrische Überlegung an Hand der Fig. 1 ergibt für diesen Fall als Bedingungsgleichung für das erste Verschwinden der Interferenzstreifen den Ausdruck

$$x = e = \frac{1}{4}\lambda\sqrt{\frac{4d^2}{s^2}+1}. \tag{6}$$

Diese Gleichung gilt auch, wenn die Leuchtpunkte A und B sich nicht in der in der Figur angenommenen zentralen Lage vor dem Doppelspalt $F_1 F_2$ befinden, wie eine ebenfalls sehr einfache Betrachtung mit Hilfe von $\cos\beta$ lehrt

Für unendlich große d nimmt, da dann 1 unter der Wurzel vernachlässigt werden kann, Gleichung (6) die nach Michelson gewonnene Form der Gleichung (4) an, wie zu erwarten war.

Es läßt sich also folgendes sagen: Beobachtet man durch ein Mikroskop, vor dem im Abstand d vom Objektträger parallel zu demselben ein Doppelspalt der Spaltdistanz s angebracht ist, die Interferenzen der Lichtstrahlen, die von zwei leuchtenden, auf dem Objektträger befindlichen Punkten kommen, so werden diese Interferenzen verschwinden, sobald zwischen dem Abstand e der Punkte, den Größen s und d sowie der von den Punkten mit gleicher Intensität ausgestrahlten gleichen Wellenlänge λ die durch Gleichung (6) ausgedrückte Beziehung besteht.

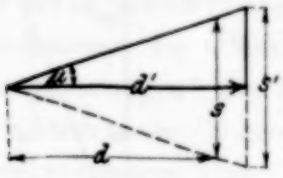


Fig. 2.

Die Beziehung (6) gilt natürlich auch für zwei unter sich parallele kurze leuchtende Linien, die sich in einer zur Spaltebene parallelen Ebene befinden. A und B stellen dann die Spuren dieser Linien in der Zeichenebene dar.

Weiter zeigt Gleichung (6), daß, ähnlich wie beim Fernrohr, auch beim Mikroskop das Auflösungsvermögen des Instruments durch die Interferenzbeobachtungen verdoppelt wird, wie wir sogleich allgemein zeigen wollen.

Nach Abbe ist nämlich für ein Trockensystem bei günstigster seitlicher Beleuchtung die kleinste noch auflösbare Entfernung bekanntlich gegeben durch

$$e' = \frac{1}{2}\frac{\lambda}{n\,.\sin u}. \tag{7}$$

Der freie Objektabstand des Objektivs sei d', der seiner Apertur entsprechende wirksame Durchmesser der Frontlinse s'. Dann gilt (siehe Fig. 2)

$$\sin u = \frac{s'}{\sqrt{4d'^2+s'^2}}.$$

Gleichung (6) geht also über in

$$e = \frac{1}{4}\,\frac{\lambda}{\sin u} \tag{8}$$

und für Immersionssysteme in

$$e = \frac{1}{4}\,\frac{\lambda}{n \,.\, \sin u},$$

da immer $\frac{d'}{s'} = \frac{d}{s}$ ist, sofern wir nur s so groß wählen, daß wir uns stets an der Grenze der Apertur des Objektivs befinden. Der Vergleich der Beziehungen (7) und (8) zeigt dann ohne weiteres, daß in der Tat durch die Interferenzbeobachtungen noch Abstände gemessen werden können, die gerade halb so groß sind wie die kleinsten bei direkter Beobachtung bestimmbaren. Allerdings setzt die numerische Apertur des Objektivs auch bei der Interferenzmethode seinem „Auflösungsvermögen" eine Grenze.

Man sieht ferner aus Gleichung (8), daß aus der numerischen Apertur eines Objektivs der kleinste von demselben noch bestimmbare Abstand berechnet werden kann. Da nämlich s in s' seinen Maximalwert erreicht, hat das Verhältnis $\frac{d}{s}$ in $\frac{d'}{s'}$ seinen Minimalwert, und dieser wiederum bedingt den kleinsten e-Wert. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Rechnung für einige Objektive zusammengestellt. λ wurde dabei zu $0{,}55\,\mu$ eingesetzt.

Tabelle 1. Meßbereich einiger Objektive.

Objektivbezeichnung	Num. Apertur	Freier Objektabstand d' mm	Größter wirksamer Durchm. der Frontlinse s' mm	Kleinste und größte meßbare Distanz e_{min} μ	Kleinste und größte meßbare Distanz e_{max} μ
Zeiss-Achromat A	0,20	9,0	3,67	0,69	2,48
„ „ AA . . .	0,30	7,5	4,72	0,46	2,07
Zeiss-Apochromat 8 . . .	0,65	1,0	1,71	0,21	0,31
Winkel-Zeiss-Achromat 3a.	0,40	5,1	4,45	0,34	1,41
Winkel-Apochromat 7. . .	0,65	1,5	2,57	0,21	0,40

Der größte wirksame Durchmesser der Frontlinse des Objektivs wurde aus der numerischen Apertur und dem freien Objektabstand berechnet.

Außerdem gibt Tabelle 1 die größten mit denselben Objektiven meßbaren Abstände. Diese wurden erhalten, indem als kleinste verwendbare Spaltdistanz $s = 1$ mm angenommen und für d sein Maximalwert d' eingesetzt wurde. —

Gleichung (6) erlaubt noch, die theoretische Grenze der Methode als solcher unabhängig von dem benutzten Objektiv, festzustellen. Zu diesem Zweck bringen wir sie auf die Form

$$\frac{d}{s} = \sqrt{\frac{e^2}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2} - \frac{1}{4}}.$$

$\frac{d}{s} = 0$ gibt den kleinsten e-Wert. Dafür wird aber

$$e = \tfrac{1}{4}\,\lambda. \tag{9}$$

Die theoretisch kleinste mit der Methode meßbare Entfernung ist mithin durch ein Viertel der benutzten Wellenlänge gegeben. Diesen Grenzwert praktisch zu erreichen wird natürlich nie möglich sein, da bei den gegebenen Größenverhältnissen d/s niemals dem Werte Null sehr nahe gebracht werden kann.

Bei Benutzung von Immersionssystemen verkleinert sich das e in Gleichung (9) natürlich noch im Verhältnis $1/n$, so daß theoretisch ein Objektiv der numerischen Apertur 1,3 Entfernungen bis 106 mμ herab zu messen gestattet, wenn wieder $\lambda = 0{,}55\,\mu$ eingesetzt wird. Mit noch stärkeren Aperturen zu arbeiten, wird vorerst nicht möglich sein, da es meines Wissens keinen Dunkelfeldkondensor gibt, der eine höhere Beobachtungsapertur zuläßt als der Leuchtbildkondensor der Firma Zeiss.

Bei der Ableitung der Gleichung (6) wurde angenommen, daß zwei leuchtende Punkte als Lichtquelle vorhanden sind. Bei Beobachtung von kugelförmigen kleinen Teilchen ist diese Bedingung natürlich nicht erfüllt; vielmehr haben wir es dabei mit einem leuchtenden Ring als Lichtquelle zu tun, so daß strenggenommen die einfache Formel (6) einer Korrektur bedürfte. Experimentell hat sich jedoch gezeigt, daß schon die einfache Formel genügend genau ist, d. h., daß sich solch ein leuchtender Ring sehr angenähert verhält wie zwei leuchtende Punkte, die voneinander den Abstand des Ringdurchmessers haben.

Eine weitere Fehlerquelle konnte in der endlichen Ausdehnung der praktisch zu verwendenden Spalte gesehen werden, die bei der Ableitung der Gleichung (6) als unendlich schmal angenommen sind. Ferner wußte man nicht, ob die Breite der leuchtenden Ränder des zu messenden Objekts, die ja durch Beugung zu Lichtquellen werden, und ihre mögliche Kohärenz von Einfluß sein würden. Um sich über diese Punkte Klarheit zu verschaffen, wurden daher zunächst Vorversuche unter Verwendung eines schwächeren Fernrohrs mit davorgebautem Doppeltpalt variabler Spaltdistanz an Drähten ausgeführt, die durch Dunkelfeldbeleuchtung

sichtbar gemacht wurden und deren Dicke bekannt war. Wegen der dabei vorkommenden großen Werte der Entfernung d Objekt—Spaltebene (600– 23 cm) wurde für die Rechnung die Gleichung (4) herangezogen. Im ganzen zeigten diese Vorversuche, daß sich die Drahtdicken (50 bis 15 μ) durch die Interferenzbeobachtungen sehr gut bestimmen lassen. Die Abweichungen von den mikroskopisch bestimmten Durchmessern lagen durchaus innerhalb der Fehlergrenze. Es schien daher die Erwartung berechtigt, daß für die kleinen Abstände bei Mikroskopbeobachtungen Gleichung (6) ebenfalls brauchbare Ergebnisse zeitigen würde. Deshalb wurde nunmehr zu den beabsichtigten Untersuchungen mit dem Mikroskop übergegangen, deren Beschreibung wir im folgenden Paragraphen bringen.

§ 3. Die interferometrische Messung kleiner Teilchen. A. Messung der Entfernung d Objekt–Spaltebene. Wie Gleichung (6) zeigt, sind zur Erzielung des Minimums der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen zwei Wege möglich: einmal die Veränderung der Entfernung d Objekt–Spaltebene und zweitens die Veränderung der Spaltdistanz s. Ferner läßt sich der Doppelspalt natürlich vor oder hinter dem Mikroskopobjektiv einbauen. Das letztere hat offenbar Gans[1]) im Auge, ähnlich der erstmalig von Anderson[2]) bei den Messungen von Kapella angewandten Abänderung der Michelsonschen Beobachtungsmethode. Wegen der dabei in der Mechanik des Mikroskops notwendigen Veränderungen wurde dieser Weg vom Verfasser vorerst zurückgestellt. Er muß jedoch eingeschlagen werden, sobald man Objektive mit sehr kleinem freien Objektabstand oder gar Immersionssysteme verwenden will. Versuche in dieser Richtung sind in Vorbereitung.

Verfasser brachte also den Doppelspalt vor dem Objektiv an und schlug zunächst den erstgenannten Weg ein, d. h. den der kontinuierlichen Veränderung der Entfernung d Objekt–Spaltebene. Die Anordnung dazu war folgendermaßen eingerichtet:

Eine 2 cm lange Messinghülse, die zwischen ihrem Innenrand und dem benutzten Objektiv genügend Raum für die freie Beweglichkeit des letzteren ließ, trug eine abnehmbare Kappe aus Messing. Diese wurde als Ring ausgebildet, auf den ein Deckel geklebt wurde. Dieser wiederum war mit zwei symmetrisch zur Mitte gestanzten Löchern versehen, die als Doppelspalt dienten. Er bestand aus 0,05 mm dickem Kupferblech. Mit einiger Übung gelang es leicht, zwei gleiche Löcher symmetrisch

[1]) l. c.

[2]) Astrophys. Journ. **51**, 263, 1920; Mt. Wilson Contr. 185.

zur Mitte zu stanzen und die dünne Spaltscheibe gut plan auf den Ring zu kleben.

Die Messinghülse ihrerseits war an einem etwa 18 cm langen Stabe in rechtem Winkel festgelötet. Der Stab wiederum saß in einem Kreuzschlitten, dessen Stativ sich jedoch nicht auf dem Beobachtungstisch befand, da sonst die Betätigung der Schlittenschrauben das Mikroskop erschüttert und so eine ruhige Beobachtung der Interferenzen erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht hätte. Der Schlitten gestattete, den Doppelspalt zu heben und zu senken sowie ihn vom Beobachter fort und zu ihm hin zu bewegen. Die Zentrierung in der zu diesen beiden Richtungen Senkrechten konnte durch leichte Schläge auf das schwere Haltestativ des Kreuzschlittens nach Art der Zentrierung auf der Drehbank gut ausgeführt werden. Natürlich wurde die Gesamtzentrierung stets mit dem Mikroskop überwacht.

Der Gang der Schraube, welche den Schlitten hob und senkte, betrug 0,2 mm. Daß dieses Heben und Senken wirklich in senkrechter Richtung vor sich ging, wurde mit der Wasserwage geprüft: Im ganzen Bereich der Senkung konnte keine Bewegung ihrer Luftblase beobachtet werden.

Da die Feineinstellung des Mikroskops nur einen Meßbereich von etwas über 2 mm umfaßte, wurde die Messung von d mit Hilfe von Normalplatten ausgeführt, deren Dicken mit der Schraubenlehre bestimmt waren. Die Platten wurden seitlich auf den Objektträger gelegt und, nachdem auf das Minimum der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen eingestellt war, mit dem Objektträger durch Betätigung des Mikroskopkreuztisches vor das Objektiv geschoben. Sodann wurde das Mikroskop auf die Oberfläche des obersten Plättchens eingestellt und mit seiner Feinregulierung meßbar weitergehoben, bis die obere Fläche der Spaltscheibe scharf sichtbar wurde. Von der Summe der Plattendicken und der Hebung der Mikrometerschraube wurde die ebenfalls mit der Schraubenlehre gemessene Dicke des Spaltbleches abgezogen und so d auf 0,01 mm genau erhalten. Als Normalplättchen dienten von der Firma Schmidt & Haensch (Berlin) hergestellte Verschlußplatten zu den Röhren ihrer Sacharimeter, welche sich als genügend planparallel erwiesen hatten.

In der bei dieser Art der Messung von d notwendigen Verschiebung des Objektträgers über den Dunkelfeldkondensor hin liegt der Grund dafür, daß als Immersionsflüssigkeit zwischen den beiden nicht Wasser, wie es Siedentopf[1]) empfiehlt, sondern Öl gewählt wurde. Ersteres

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 17, 1910.

floß nämlich bei dieser Verschiebung auseinander und verdunstete zudem rasch an den frei werdenden Stellen der Unterseite des Objektträgers. Dadurch wurde aber ein dauerndes lästiges Nachgeben von Wasser bedingt, nach welchem außerdem Kondensor und Teilchen erst wieder in die richtige Lage zueinander gebracht werden mußten. Öl dagegen ist nicht so leicht flüchtig und zäh genug, bei dem Verschieben zusammenzuhalten. Man muß freilich auch hier noch etwas reichlich Immersion geben, um das Auseinanderfließen zu verhindern.

B. Optik. Das benutzte Mikroskopstativ war ein großes Zeisssches mit dreh- und zentrierbarem Kreuztisch. Der vierfache Revolver saß am Tubus mittels eines Objektivschlittens, der die genaue Zentrierung des Objektivs zum Teilchen auszuführen gestattete. Als Dunkelfeldkondensor dienten der Kardioid- sowie der Paraboloidkondensor der Firma Zeiss. Als Lichtquelle wurde eine Wolframbogenlampe (Punktlichtlampe: 50 Volt, 1,3 Amp.) verwandt.

Die früher benutzte selbstregulierende Kohlenbogenlampe erwies sich hier als nicht gut brauchbar, da selbst bei nur leichtem Springen des Brennflecks im positiven Krater auch die Interferenzstreifen hin und her sprangen und damit eine einwandfreie Beobachtung derselben unmöglich wurde. Das ruhige Brennen der Punktlichtlampe hingegen läßt sie für Interferenzbeobachtungen, wie die vorliegenden, äußerst geeignet erscheinen. Berücksichtigt man den weiteren Vorteil, daß das lästige Auswechseln der Kohlen bei ihr völlig fortfällt, sowie ihre normale Lebensdauer von etwa 200 Brennstunden, so ist dieselbe wohl für ultramikroskopische Untersuchungen jeder Art der Kohlenbogenlampe gleichwertig zu erachten, sofern nicht auf äußerste Ausnutzung der Lichtintensität Wert gelegt wird.

Eine Linse ($f = 7$ cm, $d = 5$ cm) sammelte das Licht der Punktlichtlampe so auf den Planspiegel des Mikroskops, daß die Wolframkugel in der Eintrittsebene des Dunkelfeldkondensors abgebildet wurde. Als Immersionsflüssigkeit zwischen letzterem und dem Objektträger diente, wie schon bemerkt, Zedernöl ($n_D = 1{,}515$).

Zur Beobachtung des Minimums reichte die stärkste Okularvergrößerung nicht aus. Es wurde daher als Okular, ähnlich wie bei den Fernrohrbeobachtungen, ein Hilfsmikroskop verwandt. Dasselbe war durch ein in den Tubus des „Spaltmikroskops“ eingesetztes Verlängerungsstück mit diesem starr und zentrisch verbunden.

Ein Versuch, durch Höher- bzw. Niedrigerstellen des Hilfsmikroskops die Tubuslänge und damit den freien Objektabstand des Objektivs im Spaltmikroskop wesentlich zu verändern und so etwa den Meßbereich des

letzteren zu vergrößern (vgl. S. 701 sowie Tabelle 1), mußte mißlingen, da ja die Objektive chromatisch und sphärisch für einen bestimmten Objektabstand korrigiert sind. Das Hilfsmikroskop ist daher so einzusetzen, daß bei dem normalen freien Objektabstand des Objektivs im Spaltmikroskop gearbeitet werden kann.

Eine Übersicht über die bei den Versuchen benutzte Beobachtungsoptik gibt Tabelle 2.

Tabelle 2. Übersicht über die benutzte Beobachtungsoptik.

Spaltmikroskop					Hilfsmikroskop		
Versuch Nr.	Objektiv	Num. Apertur	Freier Objekt-Abstand mm	Okular	Objektiv	Okular	Vergrößerung
1	Z.-Achr. AA	0,3	7,5	5	Z.-Apochr. 16	3	70
2	„ „	0,3	7,5	4	„ 16	5	150
3, 3a	„ „	0,3	7,5	4	Z.-Achr. A	5	134
4, 5	„ „	0,3	7,5	4 u. 2	„ „	4	91
6	„ A	0,2	9,0	4	„ AA	4	97
7, 8, 9	„ AA	0,3	7,5	4	„ A	4	91
10	W.-Z.-Achr. 3a	0,4	5,1	1	„ a_3	4 u. 5	47 u. 68
11	„ „ 3a	0,4	5,1	1	„ a_3	Komp. 20×	100
12	„ „ 3a	0,4	5,1	4	„ A	4	91

Es bedeuten: Z. = Zeiss (Jena), W.-Z. = Winkel-Zeiss (Göttingen).

C. Herstellung der Teilchen. Gemessen wurden ausschließlich auf dem Objektträger festliegende Teilchen, und zwar, von einer Ausnahme abgesehen, solche aus Hg und Mastix. Nur als Übergang von den Fernrohrmessungen wurden auch hier anfangs Drähte als Objekt gewählt, und zwar Wollastondrähte von etwa 1 μ Durchmesser.

Die Herstellung der Teilchen geschah bei Hg in der Weise, daß dasselbe verdampft und auf dem gut gereinigten Objektträger niedergeschlagen wurde. Durch einige Pinselstriche wurde der dichte Niederschlag zerteilt, so daß nunmehr leicht diskrete Teilchen gefunden werden konnten, die der Messung unterworfen wurden.

Bei Mastix wurde eine sehr verdünnte, stark alkoholische Lösung hergestellt und ein Tropfen derselben in das Dunkelfeld gebracht, welcher unter steter Beobachtung rasch verdunstete. Dabei setzten sich die Teilchen auf dem vorher natürlich ebenfalls gut gereinigten Objektträger ab und waren nun auch der Messung zugänglich.

Das Wasser sowie der Alkohol wurden vor ihrer Verwendung zweimal destilliert, und auch sonst wurde darauf geachtet, daß keine optischen

Verunreinigungen in die Lösung kamen. Dagegen wurde bei der Reinigung der Objektträger die von Siedentopf[1]) für das Arbeiten mit dem Kardioidkondensor empfohlene peinliche und mühevolle Sauberkeit nicht völlig streng innegehalten, da im Falle des Hg dieses sich von anderen Teilchen durch sein Aussehen deutlich unterschied und im Falle des Mastix ja direkt beobachtet wurde, welche Teilchen sich auf dem Objektträger niedersetzten und welche eventuell schon vorher dort waren.

D. Zentrierung. Bevor nun mit einer Messung begonnen wurde, mußte erst einmal dafür gesorgt werden, daß Teilchen, Optik und Spalt gut zueinander zentriert waren. Zu diesem Zweck wurde zunächst ein Partikelchen von passenden Dimensionen mit starker Vergrößerung (600- bis 1200fach) direkt betrachtet und dasselbe so in das Zentrum des Dunkelfeldes gebracht, daß es als dunkle Scheibe mit einem gleichmäßig leuchtenden Ring um sich erschien. Damit erst war nämlich die Sicherheit gegeben, daß das aus dem Kondensor tretende Licht an allen Stellen des Partikelrandes gleich stark gebeugt wurde. Nachdem sich noch die Umgebung des Teilchens dem Auge eingeprägt hatte, wurde ein schwächeres Objektiv vor den Tubus geklappt und das Teilchen wieder identifiziert. Dies wurde wiederholt, bis das Objektiv, mit dem die Interferenzmessung ausgeführt werden sollte, vor dem Tubus saß. Bei einiger Übung erreicht man es auf diese Weise leicht, das anfangs bestimmte Partikelchen richtig herauszufinden, selbst wenn die Zwischenstufen zwischen dem zuerst verwandten starken Objektiv und dem späteren Meßobjektiv fortgelassen werden.

Nunmehr wurde mit Hilfe des Objektivschlittens die Optik des Spaltmikroskops zum Teilchen zentriert, sodann der Tubus hochgeschraubt und die Spaltkappe mittels einer einfachen Drehvorrichtung ihres Haltestativs vor das Objektiv geklappt. Darauf wurde der Tubus wieder gesenkt, bis die obere Fläche des Spaltbleches scharf sichtbar wurde, und dieses, wie S. 704 beschrieben, zentriert. Sodann wurde der Tubus weiter gesenkt, bis das Beugungsbild des Teilchens mit seinen Interferenzstreifen, die natürlich senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Spaltmitten verliefen, scharf sichtbar wurde.

Nachdem so auf den normalen freien Objektabstand bei 16 cm Tubuslänge eingestellt war, wurde der Innenteil des Tubus vorsichtig unter Festhalten des Außenteils aus diesem herausgehoben und in seine Fassung unten ein schwächeres Objektiv geschraubt (siehe Tabelle 2), so daß dieser

[1]) l. c. S. 14ff.

Innenteil jetzt das Hilfsmikroskop bildete. Er wurde nunmehr in das Verlängerungsstück gesetzt und dieses mit den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie früher in den Außenteil, der jetzt das Spaltmikroskop bildete, zurückgeschoben. Und zwar geschah dies so weit, bis das Beugungsscheibchen mit seinen Interferenzen wieder leidlich scharf gesehen werden konnte. Die völlige Schärfe durfte nunmehr unbedenklich mit der Feinregulierung des Spaltmikroskops eingestellt werden. Erforderlichenfalls wurde dann noch einmal die gesamte Beobachtungsoptik mit Hilfe des Objektivschlittens zum Teilchen zentriert und zur Optik wiederum der Spalt.

Natürlich konnte die Zentrierung der Optik zum Teilchen auch ohne vorgebauten Spalt ausgeführt werden. Letzterer hätte dann jedoch besonders zentriert werden müssen, so daß der zeitliche Aufwand in jedem Falle derselbe gewesen wäre. Er betrug übrigens nach Erlangung der nötigen Handfertigkeit nur etwa ein bis zwei Minuten. Doch war dann die Mitte des Dunkelfeldes genau festgelegt und so die Möglichkeit gegeben, sich nunmehr durch Verschieben des Präparates unter den Spalt ein beliebiges Teilchen zur Messung auszuwählen.

E. Gang der Messung und Art des Effekts. Der Gang derselben ist nun folgender: Wir notieren zunächst die Nonienstellungen des Kreuztisches bei zentraler Lage des zu untersuchenden Teilchens; sodann betätigen wir den Kreuzschlitten und heben und senken damit den Spalt, bis der Effekt eintritt. Auf denselben stellen wir ein, entfernen vorsichtig wie früher das Hilfsmikroskop und versehen das Spaltmikroskop mit einem mittleren oder schwachen Okular, um für die nun folgende Bestimmung der Entfernung d Spaltebene–Objekt alles durch die Spaltlöcher tretende Licht ausnutzen zu können. Dieselbe wird unter Zuhilfenahme der mit dem Objektträger unter den Spalt geschobenen Normalplatten, wie oben S. 704 beschrieben, ausgeführt.

Das Wiederfinden des Teilchens geschieht in einfacher Weise durch Zurückschieben des Kreuztisches und damit des Objektträgers in die früher notierten Nonienstellungen. Man kontrolliert jetzt die Zentrierung des Spaltes, setzt das Hilfsmikroskop wieder ein und zentriert, wenn nötig, diesmal das Teilchen zur Optik durch weiteres Verschieben des Objektträgers. Sodann kann eine zweite Minimumeinstellung gemacht und das zugehörige d bestimmt werden.

Die Art der Erscheinung ist diese: Sind in dem Beugungsbild, was meist der Fall, drei gelblichweiße helle Interferenzstreifen auf dunklem Grunde sichtbar, so wird bei Verkleinerung von d durch Senken des Spaltes das mittlere Maximum breiter und langsam verwaschen und teilt

sich schließlich in zwei helle Streifen auf, einen dunklen zwischen sich entstehen lassend. Bei weiterer Verkleinerung von d werden alle Streifen wieder scharf. Eingestellt wurde auf den Beginn der Spaltung des mittleren Maximums (Stelle der größten Verwaschenheit desselben).

Ebenso oft kam es natürlich auch vor, daß zur Erzielung des Effekts die Entfernung Spaltebene—leuchtendes Teilchen vergrößert werden mußte. Dann bestand jener in dem Verschwinden des mittleren dunklen Streifens, auf das diesmal eingestellt wurde. Beide Einstellungen sind natürlich identisch. Beidemal war nämlich der mittlere helle Streifen am breitesten und verwaschensten. Daß der Effekt nur in der Mitte stattfindet, steht in Übereinstimmung mit den Befunden fast aller Autoren, die die Michelsonsche Methode für Sternmessungen benutzt haben, und war auch bei den Vorversuchen mit dem Fernrohr bereits festgestellt worden.

F. Meßergebnisse und deren Diskussion. Die Resultate der in der geschilderten Weise durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 3 niedergelegt, und zwar nach abnehmendem Teilchendurchmesser geordnet.

Tabelle 3.

Ergebnisse der Mikroskopmessungen an Teilchen.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Versuch Nr.	Art des Objekts	Abstand Objekt–Spaltebene d mm	Spaltdistanz s mm	Spaltbreite b mm	Teilchendurchmesser ε_{direkt} μ	$\varepsilon_{Gl.(6)}$ μ	$\varepsilon_{Mich.[Gl.(4)]}$ μ
1	Wollastondraht	4,87	1,36	0,90	1,01	0,99	0,98
6	? (Staub)	6,55	1,23	0,78	1,47	1,47	1,46
5	Hg-Teilchen	4,33	1,23	0,78	0,90	0,98	0,97
9	„	3,94	1,23	0,78	—	0,89	0,88
8	„	3,88	1,23	0,78	—	0,88	0,87
2	Mastixteilchen	6,34	2,40	—	0,72	0,74	0,73
4	Hg-Teilchen	3,11	1,23	0,78	0,68	0,71	0,70
3	Mastixteilchen	5,43	2,52	1,32	0,54?	0,61	0,59
3a	„	6,49	2,84	1,50	0,54?	0,64	0,63
7	Hg-Teilchen	2,55	1,23	0,78	0,56	0,59	0,57
10	„	2,69	1,50	—	ca. 0,50	0,51	0,49
11	„	2,57	1,50	—	„ 0,50	0,49	0,47
12	„	1,84	1,44	0,82	nicht meßb.	0,38	0,35

Versuch 1 wurde, wie schon bemerkt, als Übergang von den Fernrohrmessungen an einem Wollastondraht von etwa 1 μ Durchmesser ausgeführt. Derselbe wurde dabei zunächst mit etwa 315facher Vergrößerung betrachtet und so lange im Dunkelfeld verschoben, bis seine beiden Kanten

gleich hell zu leuchten schienen. Dies entsprach der früher mitgeteilten Zentrierung des Teilchens im Dunkelfeld. Danach erst wurde mit der Messung begonnen.

Alle übrigen Untersuchungen sind, wie auch bereits mitgeteilt, an Hg- und Mastixteilchen vorgenommen. Nur Versuch 6 macht eine Ausnahme. Bei ihm wurde ein inmitten von Hg liegendes, aber von diesem in seinem Aussehen total verschiedenes Partikelchen, wahrscheinlich Staub, gemessen.

d ist in der Tabelle mit Ausnahme von Versuch 1 und 3a das Mittel aus zehn Bestimmungen. Versuch 1 wurde erst nach 14 d-Messungen wegen Ermüdung der Augen abgebrochen. Da das Ergebnis zeigte, daß 10 Messungen genügen, wurde später diese Anzahl gewählt. In Versuch 3a wurde das Teilchen von Versuch 3 zur Kontrolle mit einer anderen Spaltdistanz s untersucht und dabei nur ein d-Wert ermittelt. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Messungen ist befriedigend.

s und ebenso die Eigenbreite b der Spalte wurden mikroskopisch bestimmt.

Jedes untersuchte Teilchen wurde, soweit möglich, auch direkt gemessen und die Resultate in Spalte VI niedergelegt. Spalte VII gibt die nach Gleichung (6) gewonnenen Durchmesser und Spalte VIII die nach Michelson [Gleichung (4)] berechneten. Als Wellenlänge des wirksamen Lichtes wurde dabei $\lambda = 0{,}55\,\mu$ angenommen, entsprechend dem physiologisch wirksamsten Teile des Spektrums.

Auf eine Angabe der prozentualen Abweichungen zwischen Spalte VI und Spalte VII wurde verzichtet. Bedenkt man nämlich, daß die direkte Messung mit einem Trockensystem der numerischen Apertur 0,9 ausgeführt werden mußte, das also bei zentraler Beleuchtung höchstens $0{,}61\,\mu$ aufzulösen vermag, so erkennt man, daß dieser direkten Messung selbst bei der für sie verwandten seitlichen Beleuchtung merkliche Fehler anhaften werden. Eine Aufstellung der Abweichungen in Prozenten würde somit kein wahres Bild von der Genauigkeit der Methode geben. Immerhin ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Spalten eine gute.

Bei den Versuchen 7, 8 und 9 unterblieb die direkte Messung.

Das kleinste gemessene Teilchen (Versuch 12) hatte einen Durchmesser von $0{,}38\,\mu$. Das dabei benutzte Objektiv hatte eine numerische Apertur 0,4 und einen normalen freien Objektabstand von 5,1 mm; es hätte also direkt höchstens $0{,}70\,\mu$ aufzulösen vermocht.

Die Abweichungen der nach Gleichung (6) und der nach Michelson [Gleichung (4)] berechneten Durchmesser betragen auch bei den hier auftretenden kleinen d-Werten nur wenige Prozent.

Wollte man unter der Annahme, daß die Lichtquelle ein leuchtendes Scheibchen sei, die Teilchendurchmesser nach Gleichung (5) berechnen, so wäre dazu nur nötig, die Werte der Spalte VII mit 2,44 zu multiplizieren. Die Diskrepanz, die so zwischen den errechneten und den direkt gemessenen e-Werten entstehen würde, zeigt dann jedoch deutlich, daß jene Annahme falsch ist, da so groß die Fehler der direkten Messung natürlich nicht sein können.

Umgekehrt beweist die verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen den Spalten VI und VII, daß man die Lichtquelle tatsächlich als leuchtenden Ring auffassen muß, von dem vor allem die Enden des zur Verbindungslinie der Spalte parallelen Durchmessers an dem Zustandekommen des Effekts beteiligt sind, d. h. des Durchmessers, dessen Größe ermittelt werden soll. Es ist damit also die gute Brauchbarkeit der in § 2 gegebenen Gleichung (6) erwiesen. Im nächsten Abschnitt dieses Paragraphen wird übrigens dieser Deutung von der hauptsächlichen Wirksamkeit der Enden des betrachteten Durchmessers eine weitere Stütze hinzugefügt werden. Vorher sei jedoch noch eine Notiz über die praktische Erreichbarkeit der theoretischen unteren Grenze des Meßbereichs eines Objektivs sowie über die Fehler der Methode erlaubt.

Wir bemerken dazu, daß Teilchen 10 mit Objektiv AA gerade nicht mehr gemessen werden konnte. Ähnlich konnte Teilchen 12 mit Objektiv 3a eben noch bestimmt werden. Berechnet man beide Male den Unterschied der genannten Partikelgrößen zu den aus Tabelle 1 ersichtlichen kleinsten mit dem betreffenden Objektiv theoretisch meßbaren in Prozenten des letzteren, so erhält man für Teilchen 10 10,9 Proz. und für Teilchen 12 11,8 Proz. Man wird also im allgemeinen sagen können, daß man der theoretischen unteren Grenze für den Meßbereich eines Objektivs in der Tat recht nahe kommt. Und zwar wird der kleinste praktisch meßbare Durchmesser im Mittel etwa 10 Proz. über dem kleinsten theoretisch bestimmbaren liegen.

Die Fehler der Methode schätzt Verfasser auf Grund von in der Dissertation mitgeteilten Berechnungen und Überlegungen im ganzen auf etwa 4 bis 5 Proz.

G. Polarisationsbeobachtungen. Das an den Hg- sowie auch den Mastixteilchen gebeugte Licht erwies sich als fast vollständig linear polarisiert, und zwar ist die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors in jedem Punkte des Kreises radial. Betrachtet man also den leuchtenden Beugungsring eines Teilchens durch ein Nicol, das langsam gedreht wird, so drehen sich mit ihm die ausgelöschten Enden eines Durchmessers.

Bei Beobachtung durch ein Wollastonprisma steht der in dem einen Bilde ausgelöschte Durchmesser senkrecht zu dem im anderen Bilde ausgelöschten.

Auch das an einem Wollastondraht gebeugte Licht ist teilweise linear polarisiert, jedoch nicht so stark wie das an den Teilchen gebeugte. Dies ist wohl auf die rauhe Oberfläche des Drahtes, an dem vermutlich auch Verunreinigungen aus der zur Abätzung benutzten Salpetersäure haften, und auf die so bedingte diffuse Reflexion zurückzuführen. Auch hier steht die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors senkrecht zur Drahtkante.

Die genannte Polarisationserscheinung ermöglicht bei den Teilchen zu entscheiden, ob man noch diese selbst sieht oder nur ihre Beugungsscheibchen. Im ersteren Falle wird nämlich, selbst wenn kein leuchtender Ring mehr erscheint, beim Betrachten durch ein Nicol ein Durchmesser ausgelöscht oder zumindest in seiner Intensität geschwächt sein. Wenn dagegen nur das Beugungsscheibchen sichtbar ist, in dem ja überall Licht in allen Richtungen schwingt, kann diese Schwächung nicht mehr festgestellt werden.

Im Hinblick auf die vorliegenden Untersuchungen bietet nun der Polarisationseffekt eine Möglichkeit, die Methode der Messung etwas abzuändern. Man habe nämlich etwa für ein Teilchen auf den Beginn der Spaltung des mittleren Maximums eingestellt und betrachte nun die Erscheinung durch ein Wollastonprisma. Es werden dann zwei Bilder des Beugungsscheibchens mit seinen Interferenzstreifen zu sehen sein. Im folgenden bezeichne Bild 1 stets das, in dem bei direkter Beobachtung der zu den Interferenzstreifen parallele Teilchendurchmesser ausgelöscht ist, den wir als den senkrechten bezeichnen wollen. Dann ist Bild 2 dasjenige, in dem bei direkter Beobachtung der wagerechte Durchmesser fortgenommen wird.

Im ersten Bilde wird nun, wenn vorher ohne Wollastonprisma auf den Effekt eingestellt war, in dem breiten verwaschenen Streifen ein Minimum mehr oder weniger scharf sichtbar, so daß das Bild vier äquidistante Maxima aufweist. Auf diese Äquidistanz kann aber eingestellt und aus dem betreffenden d wie früher e berechnet werden.

Denn das Erscheinen des Minimums in der Mitte der beiden Maxima ist wohl darauf zurückzuführen, daß in diesem Bilde fast nur Licht zur Geltung kommt, das von den Enden des zu der Verbindungslinie der Spaltmitten parallelen Durchmessers herrührt, das ist aber, wie schon bemerkt, der Durchmesser, dessen Größe bestimmt werden soll. Denn das Licht, das von den Partien um den senkrechten Durchmesser des Teilchens kommt, wird ja in diesem Bilde ausgelöscht.

Fig. 3 möge die mitgeteilte Auffassung etwas veranschaulichen. Die Striche sollen die Interferenzmaxima andeuten. Fig. 3a gibt dann schematisch die Erscheinung wieder, wenn die Maxima der beiden von je einem Durchmesserende herrührenden Systeme sich überdecken, wie es gewöhnlich der Fall ist. Fig. 3b gibt die Erscheinung, wenn die Maxima des einen Systems gegen die des anderen um eine halbe Wellenlänge verschoben sind, entsprechend der Äquidistanz im ersten Wollastonbild. Beteiligt sind an dem Vorgang offenbar stets nur die Maxima nullter und erster Ordnung.

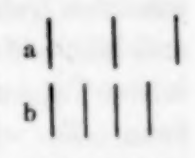


Fig. 3a u. b.

Eine weitere Stütze für die gegebene Deutung bietet endlich die Tatsache, daß der Effekt der Spaltung auch im zweiten Wollanstonbild auftritt, jedoch erst nach weiterer Verkleinerung von d. Hier sind aber auch fast nur Partien des Teilchens wirksam, die seinem senkrechten Durchmesser näher liegen. Dann muß in der Tat der wagerechte Durchmesser kleiner erscheinen, also d ebenfalls zu klein bestimmt werden.

Bemerkenswert ist endlich noch die Tatsache, daß auch im ersten Wollastonbild das mittlere Minimum zum Verschwinden gebracht werden kann. Und zwar tritt dies Verschwinden ein, wenn man — etwa nach Einstellung auf die Äquidistanz — d vergrößert. Dann rücken also die mittleren Maxima wieder übereinander. Die Einstellung auf den Beginn der Spaltung in diesem Bilde würde daher einen zu großen Durchmesser berechnen lassen. Andererseits kann dies frühe Auftreten des Effekts dazu benutzt werden, den Meßbereich eines Objektivs nach kleineren e hin zu erweitern. Doch ist der Betrag dieser Erweiterung nicht unabhängig von der Intensität des gebeugten Lichtes. Für Hg scheint er etwa 20 Proz. auszumachen.

Im ganzen geht also das Auftreten der Erscheinung in dieser Reihenfolge vor sich: Es mögen etwa anfangs im ersten Wollastonbild drei Maxima sichtbar sein. Durch Verkleinerung von d spaltet sich dann dort das mittlere Maximum in zwei auf. Weiteres Senken des Doppelspalts erzeugt Äquidistanz der Maxima; diese Stellung ist identisch mit der bei Beginn der Spaltung bei Beobachtung ohne Wollastonprisma. Noch weitere Verkleinerung von d läßt endlich die Teilung des mittleren Maximums auch im zweiten Wollastonbild auftreten.

Für die genannten Einstellungen kann folgendes in bezug auf die Durchmesserbestimmung gesagt werden: Die auf den Beginn der Spaltung im ersten Bilde ergibt einen zu großen e-Wert, die auf Äquidistanz der Streifen ebenda (oder Beginn der Spaltung bei Beobachtung ohne Wolla-

stonprisma) gibt den richtigen, und die Einstellung auf den Beginn der Spaltung im zweiten Wollastonbild endlich ergibt einen zu kleinen Wert für den Teilchendurchmesser.

H. Der „V-Spalt". Aus dem in den beiden vorangegangenen Abschnitten Gesagten und vor allem aus den Meßergebnissen ist deutlich ersichtlich, daß die Methode des Michelsonschen Sterninterferometers in der Tat zur Größenbestimmung kleiner Teilchen herangezogen werden kann. Es wird weiterhin darauf ankommen, die Messungen möglichst einfach zu gestalten. Bei der hier beschriebenen Anordnung erscheint die Untersuchung insbesondere infolge der d-Bestimmung etwas erschwert. Davon kann man sich aber frei machen, wenn man, wie bei den Fernrohrbeobachtungen, auch hier mit variabler Spaltentfernung arbeitet und d bei jeder Teilchenmessung nur einmal auf die früher beschriebene Weise bestimmt. Verfasser ließ daher an Hand eines von ihm angegebenen Modells von der Firma Schmidt & Haensch (Berlin) einen Doppelspalt mit variabler Spaltdistanz konstruieren und bauen, den dieselbe mit äußerster Präzision ausführte. Er hat im wesentlichen folgendes Aussehen:

Ein Schlitten ist in seiner Schwalbenschwanzführung in der üblichen Weise durch Federn und Schrauben nach zwei Richtungen verschiebbar. Er trägt an dem der Schraube abgewandten Ende drei gesonderte Stahlzungen von 0,22 mm Dicke, die zwischen sich einen Schlitz von 0,80 mm Breite in Gestalt eines großen lateinischen V freilassen, wie es Fig. 4 andeutet. Der Winkel des V beträgt etwa 13°. Die Zungen gleiten ihrerseits auf einem an der Schlittenführung festen Stahlblech von 0,55 mm Dicke, in das senkrecht zur Mittellinie des V ein Schlitz von ebenfalls 0,80 mm Breite eingefräst ist. Dieser Schlitz wird vor die Mitte des Beobachtungsobjektivs gebracht. Über ihn wandert das V mit der Verschiebung des Schlittens fort, immer nur zwei zur Mittellinie des V genau symmetrisch gelegene Löcher frei lassend. Durch diese allein kann das von den Teilchenrändern abgebeugte Licht in die Optik gelangen. Damit ist in einfacher Weise eine Apparatur zur kontinuierlichen Veränderung der Spaltdistanz gegeben. — Das untere Blech mit dem eingefrästen Spalt, also das, auf dem die Zungen gleiten, ist rings um den Spalt noch verdünnt, so daß die Dicke des Doppelspalts insgesamt nur 0,40 mm beträgt. Außerdem sind noch die Kanten des Schlitzes und der Zungen abgeschrägt, so daß die Entfernung d Objekt-Spaltebene genau bis zur oberen Fläche des unteren Bleches zu messen ist. Die notwendige

Fig. 4.

Zentrierung erreicht man auch hier wiederum in einfacher Weise durch leichte Schläge auf das schwere Haltestativ, das sich ebenfalls wieder auf einem seitlichen Tische, isoliert vom Mikroskop, befindet.

Die Messung mit dem Apparat gestaltet sich noch dadurch besonders einfach, daß man bei Verwendung eines bestimmten Objektivs stets mit demselben Abstand d Objekt-Spaltebene arbeiten kann. Es läßt sich dann für das d des betreffenden Objektivs nach Gleichung (6) der Teilchendurchmesser e als Funktion der Spaltdistanz s oder besser noch der Schlittenteilung graphisch darstellen, so daß man nach Einstellung auf den Effekt aus dem am Schlitten abgelesenen Teilstrich aus der Kurve den Durchmesser des untersuchten Teilchens in einfacher Weise entnehmen kann. Damit ist die Messung kleiner Teilchen in ganz kurzer Zeit in exakter Weise ermöglicht.

Das kleinste bisher überhaupt gemessene Partikelchen wurde mit dem V-Spalt und mit Hilfe eines Apochromats von Winkel (Göttingen) (num. Apertur 0,65; normaler freier Objektabstand 1,5 mm) bestimmt. Es besaß einen Durchmesser von 0,24 μ.

Versuche, bei denen der Apparat hinter dem Objektiv eingebaut werden soll, sind, wie bereits früher bemerkt, in Vorbereitung und werden die praktisch erreichbare untere Grenze des Meßbereichs weiter herabdrücken, zumal da dann auch Messungen mit Immersionssystemen in Angriff genommen werden können.

Zum Schluß seien noch einige der Anwendungsgebiete der beschriebenen Meßmethode angeführt. Es ist klar, daß dieselbe überall da angewandt werden kann, wo es sich um Kolloide oder Dispersionen handelt, deren Partikelchen der direkten Messung nicht mehr oder nur auf mikrophotographischem Wege zugänglich sind, und deren Größen im Meßbereich der Methode liegen. Weiterhin können mit ihr alle Arten von Zerstäubungsprodukten untersucht werden. Auch Medizinern kann zur Untersuchung der Größe und Form von Bakterien usw. die Methode große Dienste leisten. Da sie ferner die Messung kleiner Teilchen mit Objektiven von verhältnismäßig großem freien Objektabstand zu messen gestattet, ist beabsichtigt, einen Anwendungsversuch auf die Größenbestimmung der Teilchen im Ehrenhaft-Millikan-Kondensator zu machen, der aber wohl nur mit hinter dem Objektiv eingebautem Doppelspalt zum Erfolg führen wird.

§ 4. Zusammenfassung. 1. Es wird die Anwendbarkeit der Methode des Michelsonschen Sterninterferometers auf die Größen-

bestimmung kleiner Teilchen diskutiert. Für das erste Verschwinden der Interferenzstreifen erhält man die Bedingungsgleichung

$$e = \tfrac{1}{4}\lambda\sqrt{\frac{4d^2}{s^2}+1},$$

worin e der Abstand zweier leuchtender Punkte ist, die sich auf dem Objektträger befinden, λ die Wellenlänge ihres ausgestrahlten Lichtes, d der Abstand eines Doppelspalts vom Objektträger und s die Entfernung der beiden Spaltmitten.

Es wird ferner gezeigt, daß ähnlich wie beim Fernrohr auch beim Mikroskop das „Auflösungsvermögen" eines Objektivs durch diese Interferenzbeobachtungen gegen dasjenige bei direkter Beobachtung verdoppelt wird. Die untere Grenze des Meßbereichs wird für einige Objektive angegeben (Tabelle 1). Als theoretisch kleinste, überhaupt mit der Methode meßbare Entfernung wird ein Viertel der benutzten Wellenlänge errechnet.

Bei Benutzung von Immersionssystemen der numerischen Apertur 1,3 kann man mithin nach der Theorie noch Teilchen von 106 mμ Durchmesser bestimmen, wenn $\lambda = 0{,}55\,\mu$ angenommen wird.

2. Es werden erstmalig die Michelsonschen Interferenzbeobachtungen auch an kleinen Teilchen (Hg und Mastix), die sich im Dunkelfeld des Kardioid- oder des Paraboloidkondensors der Firma Zeiss befinden, ausgeführt. Dabei wird nicht die Spaltdistanz, sondern die Entfernung der Teilchen von der Spaltebene kontinuierlich verändert. Die Größen der gemessenen Teilchen umfassen den Durchmesserbereich von 1,5 μ bis 0,38 μ (Tabelle 3). Die Übereinstimmung mit den direkten Messungen ist gut.

3. Weitere mit einem „V-Spalt" von variabler Spaltdistanz ausgeführte Untersuchungen lassen als kleinstes bisher gemessenes Teilchen ein solches von 0,24 μ Durchmesser bestimmen, und zwar mit einem Objektiv der numerischen Apertur 0,65 und des normalen freien Objektabstandes 1,5 mm.

4. Die kleinste mit einem Objektiv praktisch meßbare Entfernung ergibt sich etwa 10 Proz. über dem aus der Theorie errechneten unteren Grenzwert seines Meßbereichs.

5. Auf Grund der radialen Polarisation des gebeugten Teilchenlichtes wird auf eine Möglichkeit zur Abänderung der Methode hingewiesen, bei der die Äquidistanz der Interferenzmaxima im „ersten Wollastonbild" eingestellt werden kann.

6. Es wird auf einige Anwendungsgebiete der Methode hingewiesen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Physik der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Die Anregung zu ihr empfing ich von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. von Baeyer. Dafür, sowie für das stete rege Interesse, das er der Ausführung der Arbeit entgegenbrachte, möchte ich auch hier herzlich Dank sagen.

Für die Anschaffung des großen Mikroskopstativs wurden von der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften freundlichst die Mittel zur Verfügung gestellt. Auch die Helmholtz-Gesellschaft gab zur Beschaffung der optischen Ausrüstung sowie sonstigen Materials bereitwilligst Mittel her. Dafür sei beiden Gesellschaften auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Zur Frage der unteren Grenze der vorstehend beschriebenen Meßmethode.

Von **O. von Baeyer** und **Ulrich Gerhardt** in Berlin.

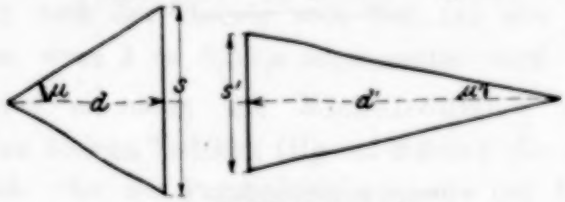
Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 29. Dezember 1925.)

Es wird gezeigt, daß unabhängig von der Art der Anordnung des Doppelspaltes stets die numerische Apertur des Beobachtungsobjektivs dem Auflösungsvermögen des Interferenzmikroskops eine Grenze setzt.

Die in der vorstehenden Arbeit gegebene Gleichung

$$e = \frac{1}{4}\,\frac{\lambda}{n \,.\, \sin u} \tag{1}$$

für die kleinste mit der Interferenzmethode meßbare Entfernung zeigt, daß dieses kleinste e von der numerischen Apertur des jeweiligen Beobachtungsobjektivs abhängig ist. Allgemeiner gefaßt läßt sich mithin



vor Strahlengang und dem Objektiv. hinter

Fig. 1.

sagen, daß nach Einstellung auf das Minimum der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen der zugehörige Teilchendurchmesser aus der Apertur, die durch den Abstand der beiden Spaltlöcher gegeben ist, berechnet werden kann. Würde man nun den Doppelspalt hinter dem Objektiv anbringen, so würde er genau so wirken wie ein vor dem Objektiv angebrachter Spalt, dessen Spaltdistanz sich aus der bekannten Abbeschen Sinusbedingung für aplanatische Abbildung

$$\frac{n \,.\, \sin u}{n' \,.\, \sin u'} = \frac{y'}{y} = \text{const}$$

berechnen ließe. Die Beziehung zwischen den beiden Spaltabständen ergibt sich nämlich daraus zu

$$\frac{n \,.\, s \,.\, \sqrt{4\,d'^2 + s'^2}}{n' \,.\, s' \,.\, \sqrt{4\,d^2 + s^2}} = \text{const},$$

wobei die Bedeutung der Buchstaben aus der Figur ersichtlich ist. Diese Sinusbedingung gilt nun für jede Art der aplanatischen Abbildung. Sie

ist also auch zu fordern, wenn man mit Siedentopf[1]) irgendwo in dem Strahlengang ein Prismensystem anbringt. Eine solche Anordnung läßt sich mithin stets auf eine der in der vorstehenden Arbeit gleiche zurückführen, d. h. das „Auflösungsvermögen" bleibt auch hier durch die Apertur des Beobachtungsobjektivs beschränkt.

Bei Fernrohrbeobachtungen ist genau dieselbe Überlegung anzustellen. Geht man hier von den Winkelgrößen zu linearen Größen über, so ergibt sich, wie ebenfalls in der vorstehenden Arbeit gezeigt wurde, die Gleichung

$$e = \frac{1}{2}\lambda\frac{d}{s}.$$

Jedoch gilt diese nur, solange die Entfernung d Objekt–Spaltebene sehr groß ist gegen die Spaltdistanz s; haben beide dieselbe Größenordnung, so gilt, wie gleichfalls früher gezeigt wurde, die Gleichung

$$e = \frac{1}{4}\lambda\sqrt{\frac{4d^2}{s^2}+1}, \qquad (2)$$

die dasselbe besagt wie die obige Gleichung (1). Die Gültigkeit folgt auch daraus, daß bei kleinen Objektabständen für aplanatische Abbildung durch ein Fernrohr selbstverständlich ebenfalls die Sinusbedingung erfüllt sein müßte.

Damit verschwindet das scheinbar paradoxe Ergebnis, daß man mit der Interferenzmethode zwar beliebig kleine Winkel, jedoch nicht beliebig kleine lineare Abstände „aufzulösen" vermag. Denn geht man zur Messung sehr kleiner linearer Durchmesser über, muß man eben mit großen Aperturen, also auch mit Gleichung (2) arbeiten.

Ein Beispiel möge dies noch verdeutlichen: Der Wollastondraht von Versuch 1 der vorstehenden Arbeit (Durchmesser 0,994 μ) wurde mit der Apertur $\sin u = 0{,}14$ gemessen. Denkt man ihn sich in 100 m Entfernung gebracht, so müßte zu seiner interferometrischen Messung die Spaltdistanz 27,928 m betragen, wie man aus Gleichung (2) leicht errechnet. Der Winkel, unter dem der Draht dabei vom Spalt des Fernrohrs aus erscheinen würde, betrüge etwa 0,002″. Bei der mikroskopischen Beobachtung, wie sie in der vorstehenden Arbeit angewandt wurde, betrug der entsprechende Winkel jedoch 42,2″.

Berlin, Inst. f. Phys. d. Landwirtschaftl. Hochschule, d. 23. Dez. 1925.

[1]) Siehe Anm. 1 d. vorst. Arbeit, S. 699.

Bemerkungen zum Beitrag von Herrn A. Antinori über den Ursprung des Johnsen-Rahbek-Effekts [1]).

Von Józef Wasik in Warschau.

(Eingegangen am 23. Dezember 1925.)

Die Frage des Wesens der elektrischen Anziehung, die als Johnsen-Rahbek-Phänomen bezeichnet ist, habe ich schon in zwei Artikeln zu erklären versucht. Im ersten: „Beitrag zur Erklärung der elektrischen Anziehung, die als Johnsen-Rahbek-Phänomen bezeichnet wird“ [2]), wird besonders die Anwendbarkeit der Thomsonschen Elektrometerformel zur Erklärung der elektrischen Anziehung untersucht, welche zwischen den Metall- und Halbleiterplatten stattfindet.

In der zitierten Arbeit hatte ich am Ende folgende Anmerkungen gemacht: „Die Bedeutung solcher losen metallischen Kontakte mit großem Widerstand und beträchtlicher Anziehungskraft ist wichtig zur Erklärung der Johnsen-Rahbek-Anziehung. Ich glaube, daß die beschriebene Erscheinung im Wesen dieselbe wie das Johnsen-Rahbek-Phänomen ist. Bei beiden spielt eine wesentliche Rolle die noch nicht näher bekannte gasförmige oder flüssige Schicht, die die glatten Oberflächen der Kontakte bedeckt.“

Und weiter: „Ich nehme an, daß zwischen den Polen sich keine trockene Luft befindet, deren dielektrische Konstante gleich Eins ist, was wesentlich Herr Rottgardt angenommen hat.

Bei meinen Untersuchungen nimmt die Anziehungskraft langsamer als quadratisch mit der Spannung zu, was ich mit der Annahme erkläre, daß die dielektrische Konstante eine Funktion der Spannung ist.“

Noch eine Bemerkung: „Nach meiner Meinung kann man die durch Herrn Rottgardt erhaltene Abhängigkeit, nach welcher die Anziehungskraft rascher als quadratisch mit der Spannung zunimmt, nicht damit erklären, daß, wie er sagt, mit zunehmender Potentialdifferenz der Abstand zwischen beiden Oberflächen geringer wird. Es ist zu beachten, daß die Messungen im Moment gemacht werden, in welchem es keine Anpressung zwischen den Platten gibt. Die anziehende Kraft ist im Moment der Messung gleich und umgekehrt der abziehenden Kraft des

[1]) ZS. f. Phys. 34, 705, 1925.
[2]) ZS. f. techn. Phys. 5, 29, 1924.

Wagearmes: im anderen Falle des Herrn Rottgardt könnten sich doch die Platten überhaupt nicht voneinander trennen."

Noch weiter: „Unter der Annahme, daß die Leitfähigkeit der Zwischenschicht von der Polspannung abhängig ist, kann man die Erscheinung mit der Theorie des Thomsonschen Elektrometers erklären."

Die im Artikel von Herrn A. Antinori beschriebenen Untersuchungen kann man als einen Beitrag zur näheren, wie auch sehr wichtigen Bestätigung meiner Behauptungen über das Wesen der besprochenen Erscheinung auffassen, und dafür bin ich Herrn Antinori sehr dankbar. Aber dieselben Resultate erhalte ich auf anderem Wege.

Da Herr Antinori meine Untersuchungen, welche den Hauptbestandteil seiner Veröffentlichung bilden, nicht zitiert, nehme ich an, daß er meine Arbeiten nicht kannte.

Warschau, den 17. Dezember 1925.

Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Bandenspektra von Aluminium".

Von G. Eriksson und E. Hulthén in Lund.

(Eingegangen am 19. Januar 1926.)

In unserer Arbeit obigen Titels[1]) kommt ein Rechenfehler vor, indem das Trägheitsmoment des AlH-Dipols dreimal zu klein geschätzt wurde. Gehen wir nämlich von Tabelle 6 aus, so erhalten wir:

$$2B' \sim 12{,}0\ \text{cm}^{-1},$$

woraus, mit Hilfe der bekannten Relation

$$B' = \frac{h}{8\pi^2 I' c}$$

das Trägheitsmoment des erregten Moleküls

$$I' = 4{,}62\ 10^{-40}\ \text{g} \cdot \text{cm}^2$$

wird anstatt unseres Wertes $1{,}54\ 10^{-40}$). Der entsprechende Kernabstand wird dann:

$$l' = 1{,}70\ 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Für das Molekül im Normalzustand ergibt sich ähnlicherweise aus Tabelle 7

$$2B \sim 12{,}6\ \text{cm}^{-1},$$
$$I = 4{,}40\ 10^{-40}\ \text{g} \cdot \text{cm}^2,$$
$$l = 1{,}66\ 10^{-8}\ \text{cm}.$$

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925.

Berichtigung zu der Arbeit: „Versuche über Kristallwachstum und Auflösung"[1]).

Von M. Volmer und G. Adhikari.

1. Auf S. 171 sind die Figuren 1, 2, 3 in der Reihenfolge 3, 2, 1 zu betrachten.
2. Auf S. 174 stehen die Figuren 4 und 5 auf dem Kopfe.

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 170, 1925.

Kritische Bemerkungen zur Wiederholung des Michelsonversuches auf dem Mount Wilson.

Von **Hans Thirring** in Wien.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1925.)

1. Die Ergebnisse der von D. C. Miller auf dem Mount Wilson durchgeführten Wiederholung des Michelsonversuches lassen sich mit der Stokes-Planckschen Theorie des mitgeführten Äthers nicht in Einklang bringen, weil nach dieser Theorie der Gradient der Relativgeschwindigkeit zwischen Erde und Äther nicht so groß sein kann, daß diese Geschwindigkeit in der Seehöhe des Mount Wilson schon den von Miller gefundenen Betrag von 9 km/sec erreicht. 2. Die einer Beobachtung zugängliche Ätherdrift müßte während eines Tages merklich konstanten Betrag und merklich konstante Richtung gegen den Fixsternhimmel haben. Aus dieser Tatsache läßt sich der Gang der theoretisch zu erwartenden Interferenzverschiebung als Funktion des Azimuts des Interferometers für verschiedene Stundenwinkel und verschiedene Neigungen der Ätherdrift gegen die Erdachse berechnen. Ein Vergleich mit den Beobachtungsdaten Millers ergibt, daß man einen Beobachtungsfehler von der Größe des ganzen gemessenen Effektes annehmen müßte, um die beobachteten Kurven den berechneten anzupassen. Es wird daraus gefolgert, daß der auf dem Mount Wilson beobachtete Effekt kein reeller sei, mit einer von der Erdbewegung verursachten Anisotropie der Lichtausbreitung gar nichts zu tun habe, sondern auf ungeklärte störende Wirkungen zurückzuführen sei.

Nach einem Bericht von D. C. Miller[1]) wurde der Michelsonversuch mit der von Morley und Miller in den Jahren 1904 und 1905 verwendeten Apparatur neuerlich wiederholt, wobei sich folgende Resultate ergaben: Im Laboratorium der Case School in Cleveland, Ohio, wo auch die ursprünglichen Versuche von Michelson und Morley ausgeführt worden waren, trat abermals kein die Beobachtungsfehler übersteigender Effekt auf. Hingegen ergaben Vergleichsmessungen mit demselben Apparat auf den Mount Wilson in etwa 1800 m Seehöhe einen positiven Effekt, der einer Ätherdrift von ungefähr 9 km/sec entsprechen würde. Dieses Ergebnis wurde aus etwa 5000 Einzelbeobachtungen gewonnen, die im April und Dezember 1921 sowie im April 1925 gemacht worden sind. Magnetische Einwirkungen wurden seit dem Sommer 1921 durch eine Umkonstruktion des Apparates vollkommen ausgeschaltet, der Einfluß der Temperatur wurde durch geeignete Maßnahmen eliminiert. Die

[1]) D. C. Miller, Proc. Nat. Acad. Wash. **11**, 306, 1925; Nature **116**, 49, 1925.

Versuche von 1925 fanden an einer anderen Stelle des Mount Wilson statt als jene von 1921 und ergaben im wesentlichen das gleiche Resultat.

Der positive Ausfall des Millerschen Versuches hat zu der Vermutung Anlaß gegeben, daß die Relativitätstheorie widerlegt sei, und daß an ihrer Stelle die Stokes-Plancksche Theorie des mitgeführten Äthers eine befriedigende Erklärung aller Beobachtungsergebnisse einschließlich der Lichtablenkung am Sonnenrande geben könne[1]).

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß zumindest der zweite Teil dieser Behauptung unrichtig ist. Wenn der auf dem Mount Wilson gefundenene Effekt nicht auf bisher ungeklärte Störungsquellen zurückzuführen ist (wofür in § 2 dieser Notiz schwerwiegende Argumente angeführt werden), so würde er nicht nur die spezielle Relativitätstheorie, sondern auch die Äthertheorien von Fresnel und Stokes widerlegen.

§ 1. Die Annahme A, daß der Äther an der Erdoberfläche im Meeresniveau fast vollständig mitgeführt wird, während mit zunehmender Seehöhe des Beobachtungsortes eine zunehmende Relativbewegung zwischen Äther und Erde stattfindet, läßt sich nur unter Hinzunahme einer zweiten Annahme B aufrechterhalten, daß nämlich die Bewegung des Äthers eine Strömung mit Geschwindigkeitspotential sei. Die Annahme B geht auf Stokes zurück und ist eine notwendige Ergänzung zu A aus folgenden Gründen: a) zur Erklärung der jährlichen Aberration, b) wegen des negativen Ausfalls eines von Michelson im Jahre 1897 angestellten Experimentes[2]) und c), weil sonst die Theorie des mitgeführten Äthers fordern würde, daß Ortsbestimmungen von Sternen an verschieden hoch gelegenen Sternwarten um einen den Beobachtungsfehler weit übersteigenden Betrag differieren müßten, was keineswegs der Fall ist[3])

Die Annahmen A und B sind, wie Lorentz gezeigt hatte[4]), mit der Hypothese der Inkompressibilität des Äthers unvereinbar. Man

---

[1]) L. Silberstein, Nature **115**, 798, 1925; Phil. Mag. (6) **39**, 161, 1920.

[2]) Amer. Journ. of Science (4) **3**, 475, 1897. Bei diesem fast in Vergessenheit geratenen Versuche werden zwei kohärente Lichtbündel längs des Umfangs eines vertikal gestellten Rechtecks in entgegengesetztem Richtungssinn herumgeleitet. (Der analoge Versuch mit horizontal liegendem Rechteck ist bekanntlich in vergrößertem Maßstabe und mit positivem Resultat kürzlich von Michelson und Gale ausgeführt worden. Er liefert den Einfluß der Erdrotation auf die Lichtausbreitung und läßt sich ebensowohl mit der Fresnelschen Theorie des ruhenden Äthers wie mit der allgemeinen Relativitätstheorie, nicht aber mit der Theorie des mitgeführten Äthers in Einklang bringen. Vgl. die Notiz von C. Runge, Naturwissenschaften **13**, 440, 1925.)

[3]) Eddington, Nature **115**, 870, 1925.

[4]) H. A. Lorentz, Abh. über theor. Phys. **1**, 347—349.

könnte sie aber aufrechterhalten unter Hinzunahme der auf Planck zurückgehenden Annahme C: Der Äther ist kompressibel, unterliegt der Schwerkraft und wird daher in der Umgebung der Weltkörper verdichtet. L. Silberstein hat in der oben zitierten Arbeit von 1920 versucht, die beobachtete Lichtablenkung am Sonnenrande aus den Annahmen A, B und C zu erklären. Die numerische Durchrechnung führt dabei unter Zugrundelegung des Boyleschen Gesetzes für den Äther auf eine Verdichtung am Sonnenrande im Betrage von

$$\frac{\varrho}{\varrho_\infty} = 10^{13000}.$$

Es beleuchtet wohl drastisch die Schwierigkeiten einer substantiellen Theorie des Äthers, daß man diese Substanz einerseits wegen des Nichtvorhandenseins von longitudinalen Schwingungen als inkompressibel ansehen muß und auf der anderen Seite zur Erklärung der Lichtablenkung in Gravitationsfeldern annehmen müßte, daß der Äther an der Sonnenoberfläche 10^{13000} mal dichter ist als in großer Entfernung von ihr.

Die Stokes-Plancksche Äthertheorie ist von H. A. Lorentz[1]) durchgerechnet worden, wobei sich für die Relativgeschwindigkeit v des Äthers gegen einen auf der Erdoberfläche ruhenden Beobachter folgende Formel ergibt:

$$v = \frac{v_\infty}{4} \frac{\sigma^3}{e^\sigma - \left(1 + \sigma + \frac{\sigma^2}{2}\right)}. \tag{1}$$

Hier ist v_∞ die Äthergeschwindigkeit in großer Entfernung von der Erde, und σ ist gegeben durch

$$\sigma = \frac{\alpha M}{r}, \tag{2}$$

wobei M die Masse der Erde mal der Gravitationskonstanten bedeutet, r den Abstand des Beobachters vom Erdmittelpunkt und α den unbekannten Proportionalitätsfaktor zwischen Druck und Dichte des Äthers. Dieser unbekannte Faktor kann dazu verwendet werden, um die Formel an die jeweiligen Beobachtungsdaten anzupassen.

Sobald man einen Punkt der durch (1) und (2) gegebenen Kurve $v = v(r, \alpha)$ kennt, ist der Faktor eindeutig gegeben, und die Gleichung (1) kann zur Berechnung von v für andere Werte von r, also andere Seehöhen des Beobachtungsortes verwendet werden. Unter der Annahme, daß der auf dem Mount Wilson gefundene Effekt reell sei und wirklich

[1]) l. c. S. 454—460; Theory of Electrons, S. 314.

einer Ätherdrift von 9 km/sec entspreche, wäre ein Punkt der erwähnten Kurve gegeben durch das Wertepaar:

$$v = 9 \text{ km/sec} \quad \text{für} \quad r = r_0 + 1{,}8 \text{ km},$$

wobei r_0, der Erdradius für das Meeresniveau in mittlerer geographischer Breite, angenähert gleich 6370 km ist. Setzt man dies in (1) ein, so erhält man

$$v = 8{,}994 \text{ km/sec} \quad \text{für} \quad r = r_0.$$

Nach den Lorentzschen Formeln für die Stokes-Planckschen Äthertheorie müßte also eine nahezu gleich große Ätherdrift im Meeresniveau auftreten, was dem negativen Ausfall des Michelsonversuches in Cleveland vollkommen widerspricht. Die Theorie liefert einen um mehrere Zehnerpotenzen kleineren Gradienten der Geschwindigkeit des Äthers als jener, der sich aus den Michelsonversuchen von Cleveland und Mount Wilson ergibt, falls man die Resultate des letzteren als reell ansieht[1]).

§ 2. Durch den Nachweis der Unvereinbarkeit mit der Stokes-Planckschen Äthertheorie wird natürlich das positive Ergebnis des Millerschen Versuches auf dem Mount Wilson nicht aus der Welt geschafft. Es lassen sich aber, ganz abgesehen von diesen rein theoretischen Erwägungen, noch Argumente ganz anderer Natur anführen, die zumindest den Verdacht aufkommen lassen müssen, daß der Effekt durch bisher ungeklärte lokale Störungen zustande gekommen sei und nichts mit einer „Ätherdrift" zu tun habe, wie wir die Relativbewegung zwischen Beobachter und Äther der Kürze halber nennen wollen.

Der von der täglichen Bewegung der Erde erzeugte Anteil dieser Drift beträgt für einen Ort mittlerer Breite nur ungefähr den hundertsten Teil der von der jährlichen Bewegung erzeugten Driftgeschwindigkeit. Da nun der Effekt proportional v^2/c^2 ist, würde die tägliche Bewegung der Erde für sich im Millerschen Apparat bloß eine Verschiebung von

---

[1]) In einem Briefe an die „Nature" (**116**, 132, 1925) machte schon G. Giorgi auf die Schwierigkeiten aufmerksam, die einer Deutung des auf dem Mount Wilson gefundenen Effektes durch die Stokes-Planckschen Äthertheorie entgegenstehen. Denn wenn man den positiven Ausfall des Versuches von Michelson und Gale (Nature **115**, 566, 1925) im Sinne den Äthertheorie deuten will, so beweist er, daß der Äther von der Rotationsbewegung der Erde nicht mitgenommen wird. Man müßte annehmen, daß die Erde auf den Äther einen „purely gravitational grip" habe und ihn daher bloß bei der Translationsbewegung mitnimmt. Dann ist es aber unverständlich, wieso diese vom Gravitationszentrum der Erde ausgehende Wirkung nahe der Erdoberfläche einen so steilen Abfall erfahren kann. — Die oben angestellten Rechnungen liefern eine numerische Bekräftigung der Argumentation Herrn Giorgis.

ungefähr $^1/_{7000}$ einer Streifenbreite verursachen, die sich der Beobachtung vollkommen entzieht. Die in Betracht kommende und einer Beobachtung gegebenenfalls zugängliche Ätherdrift würde sich daher zusammensetzen aus der jährlichen Erdbewegung und aus der unbekannten Bewegung des Sonnensystems gegen den Weltäther. Die letztere ist jedenfalls der Größe und Richtung nach konstant und die erstere ändert sich im Laufe von 24 Stunden so wenig, daß wir über den einer Beobachtung zugänglichen Teil der hypothetischen Ätherdrift auf alle Fälle mit Sicherheit folgende Aussage machen können: Innerhalb eines Tages bleibt ihr Betrag nahezu konstant und ihre Richtung weist gegen eine bestimmte Stelle des Fixsternhimmels.

Das beim Michelsonversuch verwendete Interferometer schwimmt bekanntlich auf Quecksilber, so daß der Strahlengang während der Drehung des Apparates exakt horizontal bleibt. Die Verschiebung der Interferenzstreifen wird daher nur durch die Horizontalkomponente der Ätherdrift erzeugt. Es sei v der Betrag dieser Horizontalkomponente, c die Lichtgeschwindigkeit, D die Länge des Strahlenweges im Interferometer und λ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes, dann erleiden die Interferenzstreifen eine Verschiebung um

$$\frac{2D}{\lambda}\frac{v^2}{c^2}$$

Bruchteile einer Streifenbreite, wenn man den Apparat aus einer Stellung, wo ein Interferometerarm mit der Richtung der Horizontalkomponente der Ätherdrift zusammenfällt, um 90^0 dreht. Da nun, wie erwähnt, die Ätherdrift während eines Tages nahezu konstant gegen eine Stelle des Fixsternhimmels gerichtet ist, so wird das Azimut und der Betrag seiner Horizontalkomponente im Laufe eines Tages periodische Änderungen erfahren, indem der Stundenwinkel der Ätherdrift von 0 bis 360^0 läuft. Dementsprechend wird sich auch das Azimut und der Betrag der maximalen Streifenverschiebung im Laufe eines Tages nahezu periodisch ändern.

Eine Einzelbeobachtung erfolgt beim Michelsonversuch in der Weise, daß der Apparat mit einer Umlaufsperiode, die zwischen 40 sec und einigen Minuten variiert, in gleichförmige Rotation versetzt wird. Ein mitwandernder Beobachter stellt mit einer Mikrometerschraube das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohrs immer auf eine bestimmte Interferenzfranse ein, während ein zweiter Beobachter die Stellung des Fadenkreuzes als Funktion des Azimuts des Apparates notiert. Trägt man die Azimute eines Interferometerarms als Abszissen und die Verschiebung

der Interferenzstreifen als Ordinaten auf, so erhält man Kurven nach Art der in Fig. 1 dargestellten. Wenn man den Versuch in gleichen Zeitintervallen durch 24 Stunden wiederholt, so erhält man Kurven, die allen Stundenwinkeln der Ätherdrift entsprechen. Das Gesamtbild dieser während 24 Stunden aufgenommenen Kurvenserien wird dann bloß noch vom Winkel abhängen, den die Richtung der Ätherdrift mit der Erdachse einschließt.

Es sollen im folgenden die theoretisch zu erwartenden Kurven für verschiedene Stundenwinkel und Poldistanzen der Ätherdrift berechnet werden. Wir denken uns den Nullmeridian in den Beobachtungsort gelegt, dessen geographische Breite b sei. Die Richtung der Ätherdrift sei durch seine Poldistanz ϑ und den Stundenwinkel φ gegeben. Wir führen außerdem noch ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, dessen Z-Achse die Richtung der Erdachse habe und dessen ZX-Ebene mit der Meridianebene des Beobachtungsortes zusammenfalle. Wir bezeichnen den Vektor der Ätherdrift mit $\mathfrak{V}$, ihren Betrag mit V, ihre Horizontalkomponente mit v, ferner den Einheitsvektor in der horizontalen Ostrichtung des Beobachtungsortes mit $\mathfrak{e}$ und den Einheitsvektor in der horizontalen Nordrichtung mit $\mathfrak{n}$. Dann ergibt sich folgende Komponentenzerlegung:

	X	Y	Z
$\mathfrak{V}$	$V \sin\vartheta \cos\varphi$	$V \sin\vartheta \sin\varphi$	$V \cos\vartheta$
$\mathfrak{e}$	0	1	0
$\mathfrak{n}$	$-\sin b$	0	$\cos b$

Es sei ferner das Azimut der Horizontalkomponente der Ätherdrift δ; ihre Projektion auf die West-Ostrichtung sei v_e; ihre Projektion auf die Süd-Nordrichtung v_n. Dann gilt:

$$\left.\begin{aligned} v_n &= (\mathfrak{V}\mathfrak{n}) = V(\cos\vartheta\cos b - \sin\vartheta\cos\varphi\sin b),\\ v_e &= (\mathfrak{V}\mathfrak{e}) = V\sin\varphi\sin\varphi. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

$$\left.\begin{aligned} v^2 &= V^2\{(\cos\vartheta\cos b - \sin\vartheta\cos\varphi\sin b)^2 + \sin^2\vartheta\sin^2\varphi\},\\ \delta &= \pi + \operatorname{arctg} v_e/v_n. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Die mittels dieser Formeln für die geographische Breite des Mount Wilson, $b = 34^0$, berechneten Werte von v^2 und δ sind in Tabelle 1 als Funktion von ϑ und φ angegeben. Da es uns nur auf die Gestalt der Beobachtungskurven und nicht auf den Betrag der Streifenverschiebung ankommt, ist in der Tabelle $V = 1$ gesetzt worden, während in den nachfolgenden Kurven der Ordinatenmaßstab so gewählt wurde, daß eine möglichst gute Anpassung an die Amplituden der Millerschen Beobachtungskurven erzielt wird.

Fig. 1 zeigt in den ersten fünf Kolonnen die aus dieser Berechnung resultierende theoretische Kurvenschar für verschiedene Stundenwinkel und Poldistamzen der Ätherdrift. Jede einzelne Kurve stellt die Verschiebung der Interferenzstreifen als Funktion des Azimuts ψ eines Interferometerarmes dar. Die in einer Kolonne stehenden Kurven gehören zu einer bestimmten Neigung der Ätherdrift gegen die Erdachse und geben das theoretisch zu erwartende Gesamtbild einer Serie von zwölf Beobachtungen, die in zweistündigen Intervallen vorgenommen werden. In

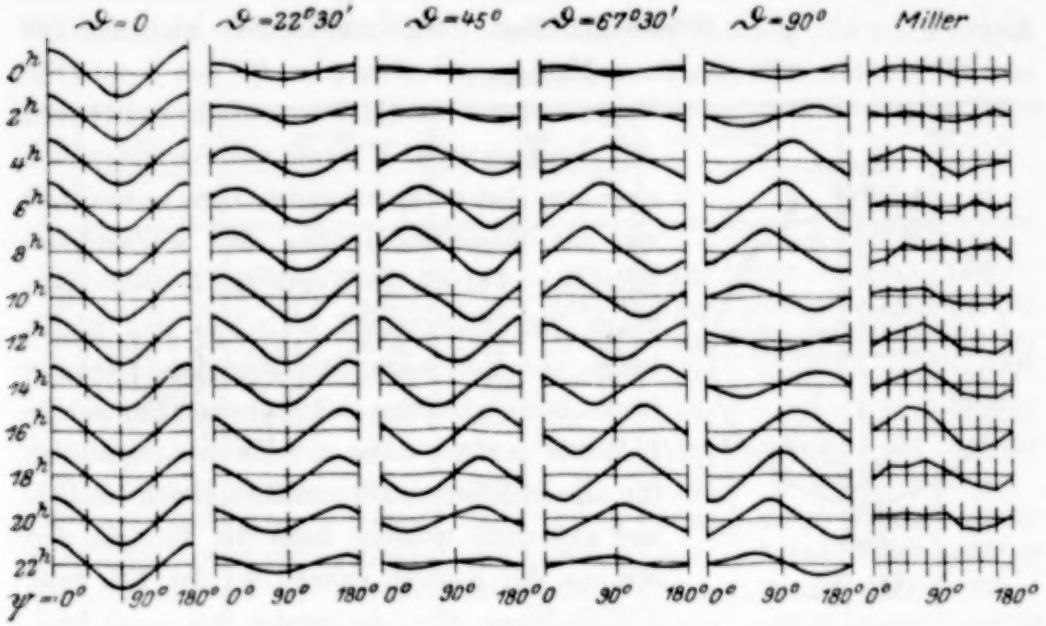


Fig. 1.

der letzten Kolonne sind dann die von Miller tatsächlich während eines Tages beobachteten Kurven in entsprechendem Maßstabe reproduziert.

Wenn die Beobachtungskurven einen reellen Effekt darstellen sollen, der von einer irgendwie orientierten Ätherdrift erzeugt wird, so müssen sie sich in ihrer Gesamtheit mit einer der gezeichneten theoretischen Kurvenkolonnen oder einer ihrer Zwischenformen zur Deckung bringen lassen. Hierbei dürfen, entsprechend der Willkür in der Wahl des Anfangsstundenwinkels, die einzelnen in einer Kolonne stehenden Kurven noch zyklisch vertauscht werden, und außerdem dürfen alle Kurven einer Kolonne gemeinsam um 90° in der Phase verschoben werden, da keiner der beiden Interferometerarme vor dem anderen ausgezeichnet ist. Schließlich wäre noch eine gewisse Toleranz wegen der Beobachtungsfehler zuzulassen. Eine genauere Analyse der Fig. 1 zeigt nun, daß dieser tole-

rierte Fehler bei einzelnen Kurven geradezu den vollen Betrag des beobachteten Effektes annehmen müßte, damit das Gesamtbild der an einem Tage gemachten Beobachtungen dem theoretisch zu erwartenden Bilde angepaßt werden kann. Es müssen nämlich jene Beobachtungskurven, die um gleich lange Zeiten vor und nach dem Durchgang der Ätherdrift durch den Meridian des Beobachtungsortes aufgenommen wurden, einander spiegelbildlich entsprechen, was bei den Millerschen Kurven durchaus nicht der Fall ist. Man könnte z. B. die bei $\varphi = 4^h$ gezeichnete Beobachtungskurve Millers bei einiger Toleranz mit der theoretischen Kurve $\vartheta = 45^0$, $\varphi = 4^h$ identifizieren. Dann müßten aber zwischen 14^h und 22^h Kurven auftreten, deren Maxima zwischen $\psi = 90$ und $\psi = 180^0$ liegen. Die von Miller zwischen 14^h und 22^h beobachteten Kurven unterscheiden sich aber von den entsprechenden berechneten fast um den doppelten Betrag des beobachteten Effektes. Für kleine Werte von ϑ wird allerdings der Unterschied zwischen den gleich lange vor bzw. nach dem Meridiandurchgang beobachteten Kurven schwächer. Für solche ϑ-Werte müßten aber die Kurvenamplituden für alle Stundenwinkel merklich gleich bleiben, und außerdem müßten dann die Maxima und Minima der Kurven nahezu bei der NS- bzw. EW-Stellung des Apparates ($\psi = 0$ bzw. $\psi = 90^0$) erreicht werden. Beides ist bei den tatsächlich beobachteten Kurven ganz und gar nicht der Fall.

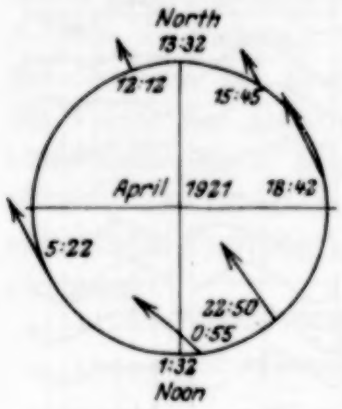


Fig. 2.

Man erkennt die Diskrepanz zwischen Theorie und Beobachtung auch recht deutlich aus der Betrachtung von Fig. 2, die der Abhandlung von Miller entnommen ist. Sie stellt die auf den Horizont des Beobachtungsortes projizierten Richtungen der vermeintlichen Ätherdrift zu verschiedenen Beobachtungsstunden dar. Es fällt auf, daß die Pfeile für alle Beobachtungsstunden nach NW gerichtet sind. Aus den Gleichungen (3) und (4) und aus den in Tabelle 1 angegebenen Werten für δ erkennt man aber sofort, daß die Horizontalkomponente einer beliebigen raumfixen Richtung während eines Tages symmetrische Ausschläge nach Osten und nach Westen machen muß.

Es sei betont, daß der Berechnung der theoretischen Kurven keine weitere Annahme zugrunde gelegt ist, als daß die beobachtbare Ätherdrift während eines Tages ihren Betrag und ihre Richtung gegen den Fix-

sternhimmel nur sehr wenig ändert. Der Umstand, daß sich die Millerschen Beobachtungskurven mit den theoretischen nicht in Einklang bringen lassen, ohne daß bei einzelnen davon ein Beobachtungsfehler angenommen werden muß, der zumindest die ganze Größe des beobachteten Effektes erreicht, rechtfertigt wohl die Annahme, daß der gefundene Effekt mit einem Einfluß der Erdbewegung auf die Lichtfortpflanzung nichts zu tun habe, sondern durch ungeklärte lokale Störungen verursacht sei. Es wäre von großem Interesse, den Versuch auch in Pasadena durchzuführen, um zu entscheiden, ob der Effekt in der Umgebung des Mount Wilson nicht auch in geringerer Seehöhe auftritt.

Tabelle 1.

$\vartheta =$	0^0		$22^0\,30'$		45^0		$67^0\,30'$		90^0	
η	v^2	δ	v^2	δ	v^2	δ	v^2	δ	v^2	δ
0^h	0,688	0^0	0,304	0^0	0,036	0^0	0,040	180^0	0,313	180^0
2^h	0,688	0^0	0,374	$18^0\,15'$	0,184	$55^0\,25'$	0,229	$105^0\,45'$	0,484	$134^0\,10'$
4^h	0,688	0^0	0,544	$26^0\,40'$	0,526	$58^0\,40'$	0,644	$85^0\,50'$	0,827	$107^0\,50'$
6^h	0,688	0^0	0,739	$26^0\,30'$	0,843	$50^0\,20'$	0,955	$70^0\,05'$	1,000	90^0
8^h	0,688	0^0	0,870	$20^0\,50'$	0,987	$38^0\ 0'$	0,971	$54^0\,25'$	0,827	$72^0\,10'$
10^h	0,688	0^0	0,940	$10^0\,25'$	0,987	$21^0\,10'$	0,797	$31^0\,10'$	0,484	$45^0\,50'$
12^h	0,688	0^0	0,980	0^0	0,982	0^0	0,695	0^0	0,313	0^0
14^h	0,688	0^0	0,940	$-10^0\,25'$	0,987	$-21^0\,10'$	0,797	$-31^0\,10'$	0,484	$-45^0\,50'$
16^h	0,688	0^0	0,870	$-20^0\,50'$	0,987	$-38^0\ 0'$	0,971	$-54^0\,25'$	0,827	$-72^0\,10'$
18^h	0,688	0^0	9,734	$-26^0\,30'$	0,843	$-50^0\,20'$	0,955	$-70^0\,05'$	1,000	90^0
20^h	0,688	0^0	0,544	$-26^0\,40'$	0,526	$-58^0\,40'$	0,644	$-85^0\,50'$	0,827	$-107^0\,50'$
22^h	0,688	0^0	0,374	$-18^0\,15'$	0,184	$-55^0\,25'$	0,229	$105^0\,45'$	0,484	$-134^0\,10'$

Nachtrag bei der Korrektur. Herr F. Zerner hatte die Freundlichkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, daß nach der Stokes-Planckschen Theorie die Ätherströmung an der Erdoberfläche nur eine tangentielle Komponente habe. Sie wird daher (im Gegensatz zum Wortlaute der oben verwendeten Voraussetzung) ihre Richtung gegen den Fixsternhimmel während eines Tages nicht beibehalten, sondern vielmehr so ändern wie die Horizontalkomponente eines raumfixen Vektors. Da nun in die Berechnung der in Fig. 1 dargestellten Kurven gerade eben nur die Horizontalkomponente der als raumfix angenommenen Ätherdrift eingeht, wird durch diese Feststellung an den numerischen Angaben und an den Schlußfolgerungen vorliegender Arbeit nichts geändert.

Bemerkungen zur Röntgen-Spektroskopie des Compton-Effektes und der Clark-Duane-Pseudolinien.

Von **H. Seemann** in Freiburg i. Br.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1925.)

Die von B. Walter, A. P. Weber und H. Kulenkampff unternommenen Versuche zur Auffindung der Clark-Duaneschen Sekundärspektren konnten selbst außerhalb des Primärspektrums aus Intensitätsgründen nicht gelingen. Nur bei unmittelbarer Annäherung des Brennflecks an den Kristall und nur bei einer besonderen Blendenanordnung können die Sekundärspektren frei von der sonst zu erwartenden sehr starken Überlagerung durch nicht gespiegelte Fluoreszenzstrahlung vielleicht nachgewiesen werden. Auch bei der Spektroskopie der Comptonstrahlung müßte eine starke Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der verschobenen und unverschobenen Linie von den Abstandsverhältnissen der Anordnung vorhanden sein, wenn die Primärstrahlung in Mikrokristallen des Streuers regulär gespiegelt wird, wie bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme, während die Compton-Strahlung ihre Wellenzentren im Streukörper besäße. Resonanzreflektion an erregten Kristallgittern kann bei gewöhnlicher Anordnung nicht zustande kommen, weil der durch die reflektierende Kristallschicht selbst hervorgerufene Schwächungssprung im Spektrum den die Resonanzreflektion bedingenden Streusprung überlagert und ihn quantitativ weit überwiegt.

Kürzlich haben A. P. Weber[1]) und Kulenkampff[2]) spektrographische Messungen publiziert, die zur Prüfung der Realität der von Clark und Duane[3]) beobachteten Sekundärspektren herangezogen wurden. Beide bedienten sich dabei des Schneidenspektrographen, da bei diesem das Zustandekommen von scharfen Sekundärspektren möglich ist, wenn die Deutung Kossels[4]) zutrifft, daß die Sekundärspektren durch die im Kristall selbst erregte Eigenstrahlung der selektiv absorbierenden Atome hervorgerufen würden, so, als ob die Kristallatome Strahlenquellen und Beugungsmedien in einer Person wären. Kossel selbst schreibt: „Für diese Erscheinung ist keinerlei Kohärenz der Strahlung verschiedener Atome nötig — eine Einkristall-Antikathode, in der die Anregung der Eigenstrahlen durch Kathodenstrahlen geschieht, sollte dieselbe Erscheinung zeigen. Es fragt sich nur, wie stark sie hervortritt, denn sie ist von der unmittelbar nach vorn gehenden Strahlung überlagert ...“

---

[1]) A. P. Weber, ZS. f. Phys. **33**, 767—776, 1925.

[2]) H. Kulenkampff, Phys. ZS. **26**, 657—658, 1925.

[3]) Clark und Duane, Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 90, 1922. Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, 126—130, 1923, und **10**, 48—53, 1924.

[4]) W. Kossel, ZS. f. Phys., **23**, 278—285, 1924.

Die folgenden Überlegungen zeigen, daß dieses Bedenken Kossels wegen der Intensität mehr als gerechtfertigt ist. Es mußte bei der von Weber, Kulenkampff und auch von Clark und Duane selbst gewählten Anordnung aussichtslos erscheinen, dem Primärspektrum ein so kräftiges Sekundärspektrum zu überlagern, daß es wahrnehmbar wäre. Erst wenn man den Kristall wirklich zur Antikathode macht oder ihn so dicht an letztere heranbringt, daß der Abstand Brennfleck–Platte und Kristall–Platte fast gleich ist, kann man hoffen, die Sekundärspektren nachzuweisen, aber auch dann höchstens außerhalb des Primärspektrums.

Daß sie selbst dort noch eine Überlagerung durch diffuse Streustrahlung erfahren müssen, wird weiter unten ausgeführt.

In Fig. 1 möge B die Brennfleckfläche, K ein kugelförmig bearbeiteter Kristall und L die Spektrallinie sein, die K von dem monochromatisch strahlenden B auf einer Filmkugel Kr_2 um K herum entwirft. Die reflektierende Strukturfläche von K stehe also genau unter dem Glanzwinkel zum einfallenden Strahlenbündel r_1. K sei für die Strahlen gut durchlässig. Die Helligkeit J_2 der Spektrallinie L ist dann in erster Annäherung umgekehrt proportional zu $(r_1 + r_2)^2$, solange r_1 und r_2 groß gegen die Dimensionen von K und B sind. Streng genommen nimmt J_2 nicht in der zweiten Potenz, sondern in einer kleineren zwischen 1 und 2 ab, ähnlich wie bei einem von einer Zylinderlinse teilweise parallel gerichteten Strahlenbündel eines geraden Glühfadens parallel der Zylinderachse. Es kommt zu einer Art Kern- und Halbschattenbildung, bei der die Spektrallinie genau so breit wird wie K_1, aber proportional B und r_2 länger, wie Verfasser[1]) früher gezeigt hat. Von diesen Komplikationen kann hier abgesehen werden, zumal sie den zu beweisenden Effekt noch weiter vergrößern würden. Wir dürfen daher ohne Bedenken L als gespiegelte Zentralprojektion von K auf die Filmkugel auffassen mit dem Projektionszentrum in B.

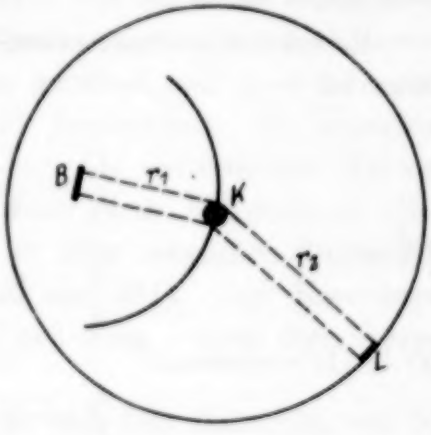


Fig. 1.

Die Frage lautet nun, wie nimmt im Vergleich mit obiger Intensitätsabnahme eine an den Atomen von K völlig diffus gleichmäßig nach

[1]) H. Seemann, Ann. d. Phys. 53, 473—477, 1917.

allen Seiten gestreute Sekundärstrahlung irgend welcher Art bei Änderung von r_1 und r_2 ab. Der Begriff „völlig diffus" ist dadurch noch besonders gekennzeichnet, daß die Wellenzentren dieser Strahlung in K liegen. Während es sich oben um Kugelwellen mit dem Zentrum auf B handelt, deren Krümmung kontinuierlich von B bis L abnimmt, treten im zweiten Falle zwei Zentren bei B und K auf. Die Flächenhelligkeit J_3 der Streustrahlung auf dem Kugelfilm ist daher umgekehrt proportional $r_1^2 \cdot r_2^2$, solange B und K klein gegen r_1 und r_2.

Das Verhältnis der Energiemengen, die bei den beiden hier in Frage kommenden Streuvorgängen in K vom primären Strahlenbündel BK abspalten werden und einerseits nach L und andererseits auf die ganze Filmkugel gelangen, nennen wir Q und nehmen an, daß die gesamte durch Interferenz gespiegelte Strahlung nach L gelangt. Bei monochromatischen Strahlen gibt es tatsächlich Stellungen von K, in denen nur eine Hauptebene unter einem Glanzwinkel gegen das einfallende Bündel geneigt ist. Dann ist das Verhältnis der Intensität J_2 der Spektrallinie L zur Intensität J_3 der diffusen Streustrahlung (Fluoreszenz-Compton-Strahlung usw.) auf der übrigen Filmkugel umgekehrt proportional dem Verhältnis der Fläche der Spektrallinie zur übrigen Kugelfläche, wenn wir von der Überlagerung beider Intensitäten bei L absehen, weil J_3 auf jeden Fall klein gegen J_2 ist.

Es sei k der Durchmesser von K und l der Durchmesser von L. Dann ist

$$\frac{J_3}{J_2} = \frac{Q \frac{l^2}{4} \pi}{4 r_2^2 \cdot \pi} = Q \frac{l^2}{16 r_2^2} \tag{1}$$

und

$$\frac{l}{k} = \frac{r_1 + r_2}{r_1}. \tag{2}$$

(2) in (1) eingesetzt:

$$\frac{J_3}{J_2} = Q \cdot \frac{k^2}{16} \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1^2 r_2^2} \tag{3}$$

oder

$$\frac{J_3}{J_2} = \frac{Q}{16} \left(\frac{k}{r_1} + \frac{k}{r_2} \right)^2. \tag{4}$$

Ein Beispiel:

$$r_1 = r_2 = 100 \text{ mm},$$
$$k = 0{,}5 \text{ mm}, \qquad Q = 1,$$

dann ist

$$J_3 = 0{,}000\,004 \cdot J_2.$$

Selbst wenn man im Widerspruch mit den Messungen Comptons[1]) annimmt, daß die diffuse Fluoreszenzstrahlung 16mal stärker sei als die regulär reflektierte, soweit letztere nach L gelangt, wäre J_3 immer noch drei Größenordnungen schwächer als J_2 und entzöge sich dem Nachweis, solange S nicht etwa zwei Größenordnungen überexponiert würde. In der Überlagerung auf L könnte sie indessen ebensowenig erkennbar werden.

Um letzteren Fall handelt es sich aber gerade bei Clark und Duane, Weber und Kulenkampff.

Erst wenn man r_1 sehr klein macht, z. B. gleich $5\,k$, ergäbe obiges Beispiel für $Q = 1$ angenähert

$$J_3 = 0{,}003\, J_2, \tag{5}$$

für $Q = 16$ würde

$$J_3 = 0{,}04\, J_2. \tag{6}$$

Bei weiterer Annäherung von B an K versagt die Gleichung (4) selbst für Überschlagsrechnung. J_3/J_2 wächst nicht unendlich, sondern strebt einem Grenzwert von der Größenordnung Q zu. Bei der Erfüllung der Gleichung (6) bestände also erst Hoffnung, etwas zu sehen zu bekommen, und zwar hauptsächlich, weil die obigen Annahmen völlig diffuser und gleichförmig verteilter Sekundärstrahlung (Fluoreszenzstrahlung) ja nicht zutreffen. Abgesehen von der durch Polarisation modifizierten Intensitätsverteilung der Fluoreszenzstrahlen um K herum wird ein Teil von ihr durch Interferenz geordnet und in bevorzugten Reflexionsrichtungen auf der Filmkugel konzentriert. Es entstehen Spektrallinien von der Breite k in Gestalt von vollständigen Kreisen auf der Filmkugel, die in ungeheuerer Zahl durch Reflexion an allen merklich reflektierenden Strukturflächen in allen möglichen Richtungen zustande kamen (vgl. l. c. des Verf. S. 467 und 481). Ihre Kreuzungsstellen müßten besonders hell erscheinen und einen wahren Sternhimmel erzeugen.

Leider ist aber zu erwarten, daß sie auf dem Kugelfilm von der nicht zur Interferenz gebrachten Sekundärstrahlung (Fluoreszenzstrahlung) stark überlagert ist, denn die im Kristall erzeugte Fluoreszenzstrahlung wird ebenso wie die durchgehende Primärstrahlung nur zu einem kleinen Teil gebeugt und zur Interferenz gebracht. Der nicht gestreute Anteil wird wahrscheinlich sogar stärker sein als bei der Primärstrahlung, da die Fluoreszenzstrahlung auf ihrem Wege zur Kristalloberfläche ja

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. 18, 96, 1921.

nicht mehr selektiv absorbiert wird. Das gleiche gilt für die im Kristall entstehende Comptonstrahlung, die ebenfalls nur zu einem kleinen Bruchteil im Kristall wiederum gebeugt und zur Interferenz gebracht werden kann.

Die im Kristall entstehende und nicht mit den Primärwellen interferierende (nicht primär gespiegelte) Strahlung tritt unvermeidlich auch in jedem Spektrographen auf und verschleiert das Spektrum, insbesondere wenn die Kristallatome durch die Primärstrahlung angeregt werden. Daß dies, wie die Erfahrung lehrt, nur in verschwindend geringem Maße eintritt, beweist die Richtigkeit der obigen Überschlagsrechnung. Es sind bis heute noch keine Messungen bekannt geworden, bei denen r_1 so klein war wie für Gleichung (4) angenommen, obwohl dies möglich ist (vgl. am Schluß). Die Verkleinerung muß aber immer stärker in Erscheinung treten, je näher man mit der primären Strahlenquelle an den Kristall herankommt. Nähert man sie so weit, daß die Sekundärspektren nachweisbar werden, so muß die Fluoreszenz- und Comptonstrahlung schon vorher auf den primären Spektren als Verschleierung in Erscheinung getreten sein.

Es kann jedoch eine Anordnung getroffen werden, die die unabgelenkte und nicht absorbierte Fluoreszenzstrahlung des Kristalls so abblendet, daß sie einen Teil der von ihr selbst abgespalteten Sekundärspektren nicht überlagert. In Fig. 2 ist K der Kristall, der vor dem Spektrographenspalt S (Fenstermethode von Friedrich und Seemann[1]) und Siegbahn[2]) sitzt. Die Strahlenquelle A ist durch die Blende B_1 und B_2 so verdeckt, daß nur in den links vom Spalt S liegenden Teil von K primäre Strahlen gelangen können. Die dort erzeugte Fluoreszenzstrahlung kann nur schräg nach rechts durch den Spalt fallen; nach links nur der Teil von ihr, der in der rechten Hälfte von K reflektiert wird. Es entsteht also voraussichtlich auf der Platte P rechts von O ein allgemeiner Schleier, links von O eine große Zahl von Spektrallinien in Gestalt von sich überkreuzenden Hyperbelbogenscharen. Jede Linie läuft über die ganze Platte und ist genau so breit, wie der Spalt S von ihr aus gesehen erscheint, wenn S als kreisförmiges Diaphragma ausgebildet wird.

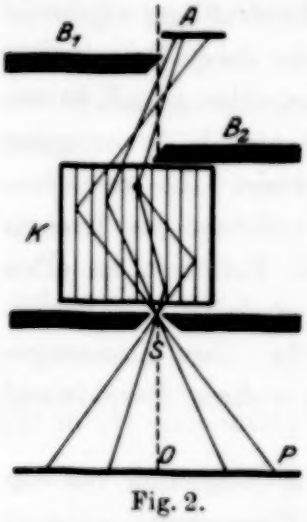


Fig. 2.

[1]) W. Friedrich und H. Seemann, Phys. ZS. **20**, 55—58, 1919.
[2]) M. Siegbahn und E. Jönsson, ebenda **20**, 251—256, 1919.

Man kann sich ein Bild von diesem Linienwirrwarr machen, wenn man sich die vom Verfasser publizierten[1]) „vollständigen Spektraldiagramme" noch weiter dadurch vervollständigt, daß man die kurzen Spektrallinien der vielen Einzelspektren bogenförmig bis an den Plattenrand verlängert denkt. Da die dortigen zahlreichen Nebenspektren nur von einer kristallographischen Zone stammen, wird das Bild sogar noch viel komplizierter, weil im vorliegenden Falle andere Zonen ebenso günstig vor der ganz diffusen Strahlung getroffen werden.

Auch das Primärspektrum wird bei der skizzierten Anordnung erscheinen, jedoch nur rechts von O.

Als Versuchskristalle wären solche geeignet, die in einer größeren Zahl leichter Atome ein mittelschweres enthalten, das mit mittelharten Strahlen zur Fluoreszenz angeregt würde.

Es mag der Vollständigkeit halber erwähnt werden, daß Verfasser in den Jahren 1916 bis 1917 gleichfalls nach derartigen selektiven Reflexionserscheinungen gesucht hat, insbesondere nach der Resonanzreflexion, die kürzlich Mie[2]) gefunden zu haben glaubte. Es wurde hierfür ein Kalium-Lithium-Platin-Cyanür-Kristall mit Strahlen einer Platinantikathode bestrahlt in der Hoffnung, die Pt-*L*-Linien heller auf dem kontinuierlichen Spektrum erscheinen zu sehen als auf einem Spektrogramm von Glimmer oder Zucker, die nahezu dieselbe Gitterkonstante haben.

Die Aufnahmen sind dann zur Demonstration der „Vermeidung der Verbreiterung von Röntgenspektrallinien infolge der Tiefe der wirksamen Schicht" verwendet worden und dort in großem Maßstabe sehr klar reproduziert. Eine nachweisbar größere Schwärzung auf dem $KLiPt(CN)_4$-Spektrum im Vergleich zum kontinuierlichen Hintergrund war auch auf den Originalen nicht festzustellen. Verfasser schrieb darüber[3]): „Über die stark verschiedene Helligkeit der Ag-Bande, die bei Glimmer in erster, dritter und fünfter Ordnung, bei Zucker in erster und dritter (die erste liegt nicht mehr auf dem Photogramm) bei $LiKPt(CN)_4$ nur in erster Ordnung erschienen ist, gegenüber der etwa gleichen Helligkeit der *L*-Linien, ferner auch über das Helligkeitsverhältnis der *L*-Linie zu den anderen bei den verschiedenen Kristallen läßt sich noch nichts bestimmtes aussagen."

Die Unterschiede, die auf den drei Aufnahmen vorhanden sind, können vielerlei andere Gründe haben, insbesondere die nicht völlig gleichwertige

[1]) H. Seemann, Phys. ZS. **20**, 169—175, 1919.
[2]) G. Mie, ZS. f. Phys. **18**, 105—108, 1923.
[3]) H. Seemann, Phys. ZS. **18**, 242—249, 1917.

Schwärzung entweder der Linien oder des Bremsspektrums, sei es durch nicht gleichwertige Exposition oder ungleiche Entwicklung oder beides. Ferner müßte auch der Kristallbau der drei Kristalle in der Weise gleichartig sein, daß nur das anzuregende Atom in dem Vergleichskristall durch ein anderes ersetzt ist.

Was man nach heutigen Vorstellungen erwarten könnte, dafür gibt der sehr schöne Interferenzversuch von Mark und Szilard[1]) Anhaltspunkte. Hier wird ein zweiatomiges Kristallgitter (RbBr) einmal mit einer Strahlung bestrahlt, die an beiden Atomen gleich stark gestreut (gebeugt) wird. Als Reflexionsfläche wird die Oktaederfläche benutzt, weil in ihr abwechselnd Rb-Ebene und Br-Ebene in gleichen Abständen parallel laufen. Die für die Größe des Glanzwinkels maßgebende Gitterkonstante ist dann der Abstand d der beiden parallel stehenden Gitterebenen voneinander. Der Kristall wirkt der obigen Strahlung gegenüber so, als ob er einatomig wäre.

Bestrahlt man aber mit einer Strahlung, die von einem der beiden Gitter selektiv absorbiert und daher auch anders gestreut wird, so findet keine merkliche gegenseitige Interferenz der von beiden Gittern ausgehenden abgebeugten Strahlungen statt, weil alle Interferenzerscheinungen erst auftreten können, wenn die Amplituden beider Wellen sehr nahe gleich sind. Wohl aber interferieren beide Gitter jedes für sich allein und erzeugen Spektren, die sich geometrisch genau decken, da die Gitterkonstanten beider Teilgitter $2d$ betragen. Dieses in eins verschmolzene Doppelspektrum unterscheidet sich von ersterem Spektrum nach Maßgabe der verdoppelten Gitterkonstante dadurch, daß die Oktavenbreite halb so groß ist wie dort. Es erscheinen in der Mitte zwischen sämtlichen Ordnungen des obigen Spektrums und auch zwischen der ersten Ordnung und dem Nullpunkt neue Ordnungen des Spektrums, so daß die obige erste Ordnung hier zur zweiten Ordnung wird.

Es ist mit diesem Experiment bewiesen, daß bei selektiver Absorption in Kristallen quantitativ andere Beugungsbedingungen eintreten. Ob die Beugung aber stärker oder schwächer wird, darüber kann der Versuch an sich nichts aussagen. Er gelingt ebensogut, wenn die Beugung durch den verstärkten Absorptionsverlust der erregenden Welle absolut genommen schwächer würde, als an einem nicht erregten Atom.

Quantitativ besser zu verwerten sind die sehr starken Absorptionssprünge im kontinuierlichen Spektrum von selektiv absorbierenden

[1]) H. Mark und L. Szilard, ZS. f. Phys. **33**, 688—691, 1925.

Kristallen, die besonders in den schönen Photometerkurven Webers, l. c., von Rubidiumalaun auffallen (Rb-Absorptionskante in dritter Ordnung). Man muß sich darüber klar sein, daß es sich bei Mark und Szilard ausschließlich um die Verstimmung der Interferenzbedingung schon durch kleine Veränderung der Streuungskraft des einen der beiden verschiedenen Atomgitter handelt. Bei den Absorptionsbandkanten Walters und Webers spielt jedoch die Verstimmung des Gleichgewichts zwischen Beugungskraft und Schwächungskraft die entscheidende Rolle. Die Fluoreszenzstrahlung selbst greift in diese primäre Interferenzerscheinungen wegen ihrer Nichtkohärenz selbstverständlich in beiden Fällen nicht ein.

Zum Verständnis des Zustandekommens der Absorptionsbandkanten behandeln wir zunächst den Fall, daß eine Wellenlänge an zwei verschieden schweren, jedoch nicht angeregten Kristallen reflektiert wird, und nehmen willkürlich an, daß die Streuung quantitativ proportional der Gesamtschwächung sei. Dann ist die Summe der Energiemengen aller auf dem Absorptionsweg der einfallenden Welle abgebeugten und zur Interferenz gebrachten Einzelwellen der Atome für alle Atomarten gleich groß. Bei stark absorbierten Atomen ist lediglich der Absorptionsweg kürzer als bei leichten, dafür ist die Beugung auf diesem kurzen Wege aber um so kräftiger. Mit anderen Worten, der gesamte Energieverlust der einfallenden Strahlung durch Streuung verteilt sich bei schweren Atomen auf eine kleinere Anzahl hintereinander liegender Atome, als bei leichten (vgl. Fig. 3).

Genau dasselbe gilt für den ganz gleichartigen Schwächungsverlust, den die reflektierte Welle erfährt. Bei schweren Atomen ist er stärker, dafür aber auch der Schwächungsweg bis zum Austritt aus der Oberfläche im Mittel kürzer und umgekehrt. Alle Verschiedenheiten heben sich also wieder heraus dadurch, daß eine gegebene Strahlung bei zwei Kristallen gleicher Bauart aber (ganz oder teilweise) ungleicher Atomart im leichteren ganz von selbst in tieferen Schichten das nachholt, was in den oberen Schichten nur teilweise gelang. Die reflektierte Welle dieser tiefer eingedrungenen Strahlung ist bis zum Austritt aus dem Kristall genau denselben Störungen unterworfen wie die nicht aus so großer Tiefe herauskommende in dem schweren Kristall.

Die Tatsache, daß Kalkspat harte Strahlen nach sehr zahlreichen Versuchen des Verfassers (an 100) etwa viermal schwächer als Steinsalz bei fast gleicher Gitterkonstante und nicht allzu verschiedenen Intensitätsverteilungen der Ordnungen des Spektrums reflektiert, bewiese nicht viel gegen obige Annahme, da die Nebenspektren an anderen Flächen des

Kalkspates, die ja in großer Zahl bei jeder Spektralaufnahme mit erscheinen, relativ sehr viel kräftiger sind als bei Steinsalz. Die Verteilung der gesamten Strahlung in die verschiedenen Interferenzrichtungen rund um den Kristall ist völlig anders als bei Steinsalz.

Steinsalz und Sylvin ließen sich besser vergleichen, obwohl z. B. die Oktaederflächen nicht gleichartig reflektieren. Soviel dem Verfasser bekannt, sind die kleinen zu erwartenden Unterschiede der Reflexionskraft noch nicht messend verfolgt worden.

Bei dem Auftreten von Absorptionssprüngen im Spektrum selektiv absorbierender Kristalle haben wir statt einer Wellenlänge zwei gleich starke mehr oder weniger eng benachbarte zu beiden Seiten der Absorptionsbandkante des Kristallatoms in ihrer Wirkung auf das Kristallgitter dieses Atoms zu prüfen. Das von der einen Wellenlänge zur Fluoreszenz angeregte Atom wird von der anderen nicht angeregt. Der Schwächungsmechanismus des angeregten Atoms ist um einen neuen Faktor bereichert worden. Fig. 3 zeigt die Verhältnisse für symmetrischen Ein- und Ausfall der Wellen. Die Strahlen 1 und 2 fast gleicher Frequenz und gleicher Intensität fallen unter fast gleichen Glanzwinkeln ein. Der härtere Fluoreszenz erregende Strahl 1 verliert durch Verluste aller Art einschließlich Fluoreszenzerregung schon bei C so viel von seiner Intensität, daß die in der Schichttiefe C reflektierten Strahlen durch den weiteren qualitativ und quantitativ ganz gleichen Verlustweg CB bei B bis fast zur Unmerklichkeit geschwächt sind. Der Strahl 2 erleidet den gleichen Intensitätsverlust mangels Fluoreszenzerregung erst bei C'. Wäre für jeden der beiden Strahlen die an jedem Atom abgebeugte Strahlung proportional der Gesamtschwächung durch die übrigen Energieverluste, so wanderte gleich viel reflektierte Energie von $\overline{AC}$ bzw. $\overline{AC'}$ aus durch die beiden Dreiecke ACB bzw. $AC'B'$ uud würde dort bis zum Austritt aus der Oberfläche um denselben Betrag geschwächt, eine Bandkante im erzeugten Spektrum könnte nicht entstehen.

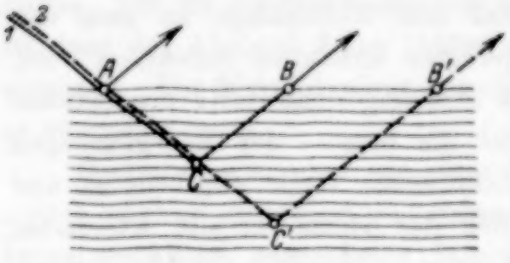


Fig. 3.

Daß der Sprung in großer Stärke erscheint, beweist, daß die Streuung sich nicht annähernd proportional der durch Fluoreszenz erhöhten Schwächung ändert. Die relative Höhe des Absorptionssprunges erlaubt die Berechnung der Abweichung von der Proportionalität. Leider fehlt auf den

Weberschen Photometerkurven der Ordinatenmaßstab. Die Mitwirkung der nicht erregten Kristallatome an der Erzeugung des Spektrums muß den Schwärzungssprung in komplizierter Weise erniedrigen. Einatomige Kristalle wären daher vorzuziehen.

Man sieht also, daß der durch Mark und Szilard bewiesene Streusprung in den gewöhnlichen Spektren von erregten Kristallen immer überlagert ist von dem Absorptionssprung, da die reflektierten Wellen nach ihrem Zustandekommen unvermeidlich absorbierende und streuende Schichten des Kristalls durchdringen müssen. Vielleicht ist es möglich, eine Anordnung zu treffen, bei der man nur diejenigen reflektierten Wellen auffängt, die von der obersten Kristallschicht der Fig. 3 ausgehen. Dort steht die Streuung verschieden absorbierbarer Strahlen noch im Verhältnis der Massenstreuungskoeffizienten. Wäre der Streusprung für sich allein im normalen Spektrum nachweisbar, so stellte er die Resonanzreflexion dar.

Wir kommen jetzt nochmals zurück auf die obigen Intensitätsfragen bei der Prüfung der Clark-Duaneschen Sekundärspektren. Man muß sich bei allen derartigen Überlegungen immer zuerst Rechenschaft geben über die Lage der Wellenzentren und scharf unterscheiden zwischen Primär- und Sekundärwellen. Die durch Beugung der primären Wellen im Kristall erzeugten Wellenflächen besitzen immer annähernd den Krümmungsradius der einfallenden primären Wellenfläche. Ein gutes Kriterium für die Natur der Streuung ist die Schärfe der Interferenzringe der Streusubstanz bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme. Scharfe Linien und Flächen beweisen Mikrokristalle, verschwommene Ringe nichtkristallinen Charakter. Man muß die Streustrahlung aller kristallinischen Substanzen daher vom optischen Standpunkt aus zur Primärstrahlung rechnen. Erst wenn die Mikrokristalle so klein werden, daß sie als Individuen völlig diffus streuen, ist ihre Strahlung eine Sekundärstrahlung im eigentlichen Sinne.

Ob es Übergänge zwischen diesen beiden Schwingungsformen gibt, ist eine Frage, die sich, wofern nicht Mischungen vorhanden sind, quantitativ durch Intensitätsmessungen in verschiedenen Abständen entscheiden läßt bei Berücksichtigung von Formel (4). Sie hat aber wahrscheinlich schon eine Rolle gespielt bei der Untersuchung des Compton-Effekts. Werden hier relativ grobkristallinische Streuer benutzt, so ist die Streuung im Streukörper zweifelsohne eine Spiegelung, genau wie bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme, jedoch bei der Größe des Streukörpers derart, daß völlig unscharfe Spektrallinien auf den Spektrographenspalt geworfen werden. Das Wellenzentrum der spektral unveränderten Welle liegt in

der Antikathode bzw. deren Spiegelbild. War der Streuer wirklich amorph, so liegt es im Streuer selbst.

Wenn die Comptonstrahlung zur echten Sekundärstrahlung im obigen Sinne zu rechnen ist, so muß das Intensitätsverhältnis der unveränderten und der verschobenen Spektrallinie in hohem Maße von obigen Abstandsverhältnissen abhängen, wenn die erstere im Streuer gespiegelt ist, dagegen unabhängig hiervon sein, wenn der Streuer beide Strahlungen im obigen Sinne völlig diffus streut.

Zur Anwendung der obigen Rechnung ist in der Fig. 1 der Streukörper an die Stelle von K zu setzen und der Kristall nebst Spalt zwischen K und L. Die Abstandsverhältnisse der beiden letzteren zwischen K und L ändern an der Intensitätsverteilung der beiden Linien nichts, sondern nur an der auflösenden Kraft des Spektrogaphen.

Da in den bisher bekannt gewordenen experimentellen Anordnungen die Comptonlinien teils schwächer teils stärker ausfielen als die Primärlinien, obwohl die Annäherung des Streukörpers an die Antikathode noch nicht sehr groß war, so ist anzunehmen, daß die Comptonlinie bei obigen Voraussetzungen in vielfach höherer Intensität gewonnen werden kann als die Primärlinie, wenn man die Röntgenröhren von Seitz[1]) benutzt, bei der die Antikathode einen Teil der freiliegenden metallenen Außenwand der Röhre bildet. Hier könnte der Streukörper unmittelbar auf der Rückseite des Antikathodenbleches, das gleichzeitig als Homogenfilter wirkt, angebracht werden. Die Schärfe der Richtungsorientierung läßt sich wohl genügend sicherstellen, wenn man den Streukörper und das freiliegende Antikathodenblech entsprechend schmal macht und mit dem Spalt des an die Röhre anzubauenden Spektrographen nicht allzu nahe an den Streukörper herangeht. Der Kristall kann so dicht am Streukörper liegen, wie es möglich ist, wenn er nur nicht von Primärstrahlen oder Wandstrahlen getroffen wird.

---

[1]) W. Seitz, ZS. f. Phys. **10**, 830, 1909, und Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 505, 1909. Diese Röhre wird in der Literatur, besonders in den Spezialbüchern der Röntgenspektroskopie nicht erwähnt, ebenso wie die Metallröntgenröhre des Verfassers (H. Seemann, Ann. d. Phys. **53**, 484, 1917) die drei Jahre später in fast unveränderter Form von Hadding (ZS. f. Phys. **3**, 369—371, 1920) publiziert wurde. Der Unterschied besteht nur darin, daß die Röhre des Verfassers keinerlei Isolationsmaterial zwischen Kathode und Anodenglocke enthält, während Hadding den Porzellanisolator weit hineinragen läßt, auf dem daher bei hohen Spannungen Gleitfunken entstehen müssen.

Die Polarisierung von Röntgenstrahlen durch Reflexion an Kristallen.

Von **H. Mark** und **L. Szilard** in Berlin-Dahlem.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1925.)

Es wird in einigen Fällen gezeigt, daß das an einem Kristall unter 90° nach der Braggschen Beziehung reflektierte Röntgenlicht praktisch vollständig polarisiert ist und daß bei Belichtung eines Kristalls mit linear polarisiertem Röntgenlicht keine Reflexion eintritt, falls die Richtung des reflektierten Strahles in die Schwingungsrichtung des polarisierten einfallenden Strahles fällt. Es lassen sich so Kristalle als Polarisatoren und Analysatoren für Röntgenstrahlen verwenden. Dabei erfolgt gleichzeitig eine spektrale Auflösung, so daß die Polarisationsverhältnisse des Fluoreszenzlichtes und des abgebeugten Lichtes getrennt zutage treten. Es zeigte sich so bei der Verwendung von Eisen als Streustrahler, daß die Fluoreszenzstrahlung im Gegensatz zum abgebeugten Licht auch unter einem Winkel von 90° zum primären Strahl unpolarisiert ist. Die Polarisationsverhältnisse beim abgebeugten Licht lagen auch bei den untersuchten schweren Elementen so, als ob die Zerstreuung durch isotrop gebundene Elektronen erfolgen würde.

Die grundlegenden Versuche über die Polarisationserscheinungen an Röntgenstrahlen sind im Jahre 1905 von Barkla durchgeführt worden[1]). Er zerstreute ein Bündel von Röntgenstrahlen an einem Kohleblock und fand, daß die unter 90° zum Primärstrahl abgehenden sekundären — gestreuten — Strahlen sich insofern bemerkenswert verhalten, als die durch sie an einem zweiten Kohlestück ausgelösten Tertiärstrahlen sich bezüglich ihrer Intensität ungleichförmig um den Sekundärstrahl herum verteilen. Seine Beobachtung deutete er durch die Annahme, daß die unter 90° vom ersten Streustrahler ausgehenden gestreuten Strahlen vollständig polarisiert sind und daß dieses polarisierte Licht bei der Zerstreuung durch den zweiten Kohleblock in der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors keine und senkrecht hierzu die maximale Intensität ergibt. Das Ergebnis seiner Versuche läßt sich zusammenfassen in die Aussage: Bei der diffusen Zerstreuung von Röntgenstrahlen durch Kohle und andere leichte Elemente verlaufen die Erscheinungen so, als ob die Zerstreuung durch isotrop gebundene Elektronen nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik erfolgte.

Es schien uns nun der Mühe wert, die Laueschen Kristallreflexionen mit Bezug auf die Polarisation zu untersuchen. Da die Reflexion am Kristall als eine Beugungserscheinung aufgefaßt werden muß, hat man

[1]) Vgl. den zusammenfassenden Bericht von Ch. G. Barkla, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **5**, 246, 1908.

auf Grund der Barklaschen Versuche mit diffus zerstreutem Lichte zu erwarten, daß das an einer Kristallfläche nach der Braggschen Beziehung unter dem Glanzwinkel reflektierte Röntgenlicht vollständig polarisiert ist, falls der reflektierte Strahl senkrecht zum Primärstrahl steht. Ebenso war zu erwarten, daß ein Kristall oder Kristallpulver linear polarisierte Röntgenstrahlen überhaupt nicht reflektiert, wenn der reflektierte Strahl in die Richtung des elektrischen Vektors des polarisierten Primärstrahles fallen würde.

Um zu sehen, ob dies tatsächlich zutrifft, wurde ein Versuch angestellt, welcher durch Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Die monochromatische K-Strahlung einer Kupferantikathode wird an einem Steinsalzkristall (Polarisator P) so reflektiert, daß der Ablenkungswinkel nahezu 90° beträgt. Der reflektierte Strahl S fällt dann auf ein Kristallpulver A und erzeugt Debye-Scherrerkegel. Uns interessieren nun jene Kegel, deren Erzeugende ungefähr einen Winkel von 90° mit dem Primärstrahl einschließen. Wenn nämlich die am Polarisator reflektierte Strahlung vollständig polarisiert ist, dann schwingt der elektrische Vektor des auf A treffenden Strahles S parallel der Richtung $\mathfrak{E}$, und die vom analysierenden Kristallpulver A unter 90° ausgehenden Debye-Scherrerkegel dürfen in der Richtung $\mathfrak{E}$ keine Intensität enthalten; senkrecht hierzu müssen sie hingegen die Maximalintensität besitzen.

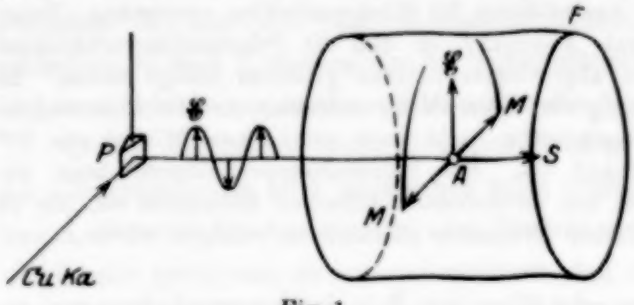


Fig. 1.
Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

Legt man um das Kristallpulver einen zylindrischen Film F, dessen Achse mit dem Strahl S zusammenfällt, so wird dieser durch die Debye-Scherrerkegel in Kreisen geschnitten, welche nach dem Ausbreiten des Zylinders in gerade Linien übergehen. Die Schwärzung entlang dieser geraden Linien wird nun keineswegs gleichförmig sein, wie dies bei einem Debye-Scherrerkreis der Fall wäre, welcher in der gebräuchlichen Weise mit unpolarisiertem Licht erzeugt ist; sie wird vielmehr einen charakteristischen Verlauf zeigen.

Die Fig. 2 zeigt ein in dieser Weise aufgenommenes Bild. Statt an einem Kristallpulver wurde an einer Aluminiumfolie als Analysator reflektiert, welche um die Strahlachse gedreht wurde, um eine eventuell vorhandene Abweichung von der regellosen Verteilung der Kriställchen

auszugleichen. Die beiden geraden Linien sind durch Aufrollen des Films aus den Debye-Scherrerkreisen hervorgegangen, welche den Reflexionen an zwei verschiedenen Netzebenen entsprechen [(222) und (311)]; man sieht deutlich die zu erwartenden Maxima und Minima der Schwärzung.

Bei der Fig. 2 verschwindet im Minimum die Schwärzung nicht vollkommen, was wohl damit zusammenhängt, daß die beiden Reflexionen an den betreffenden Stellen nicht genau unter 90° erfolgten. Bei der als

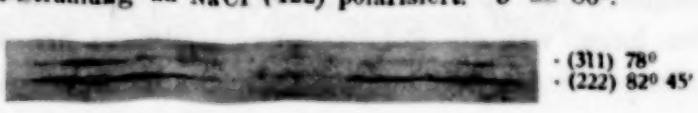


Fig. 2.

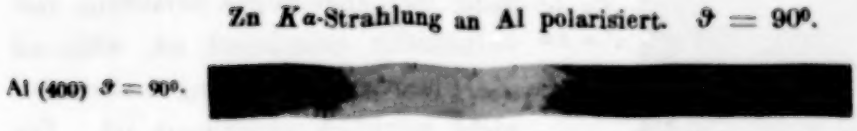


Fig. 3.

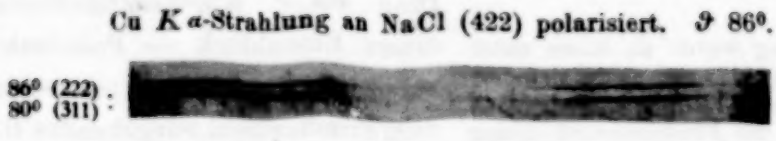


Fig. 4.

Fig. 3 wiedergegebenen Aufnahme war dies jedoch der Fall; eine Schwärzung ist hier in der Tat im Minimum nicht bemerkbar.

In Fig. 4 sind zwei Aufnahmen wiedergegeben, welche mit polarisierter Kupfer-*K*-Strahlung an Kupfer- und Platinfolien als Analysator erhalten wurden. Man sieht auch hier einen Schwärzungsverlauf, welcher einer praktisch vollständigen Polarisation entspricht.

Auch bei den schwereren Elementen erfolgt also offenbar die Beugung so, als ob sie klassisch durch isotrop gebundene Elektronen bewirkt würde. Barkla fand bei seinen Versuchen an schwereren Elementen allerdings einen scheinbar geringeren Polarisationsgrad. Man muß aber

bedenken, daß bei Polarisationsversuchen mit diffus zerstreuten Röntgenstrahlen die Fluoreszenzstrahlung sich dem abgebeugten Lichte überlagert und so einen zu geringen Polarisationsgrad vortäuschen kann. Dies war auch die Deutung, die Barkla seinen Beobachtungen bei schwereren Elementen gab.

Während die bisherigen Untersuchungen stets mit diffus zerstreuten Strahlen vorgenommen wurden, ergibt sich bei der Verwendung eines Kristallpulvers oder eines Einkristalls als Analysator der Vorteil, daß dann zugleich eine spektrale Auflösung erfolgt und daß man daher unterscheiden kann, wie die Polarisationsverhältnisse bei den verschiedenen Wellenlängen liegen, welche im einfallenden Röntgenlicht vorhanden sind.

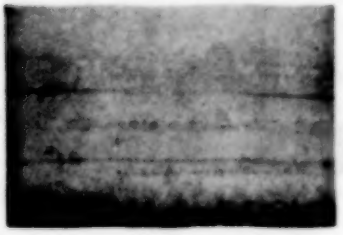


Fig. 5.

Cu K-Strahlung wurde an Eisen unter 84° gestreut (211) und der Sekundärstrahl an Gips (060) spektroskopiert. Hierbei wird die Fluoreszenzstrahlung Fe $K\alpha$ unter einem Winkel von 101° reflektiert; sie ist unpolarisiert; die gestreute Cu $K\alpha$-Strahlung wird unter 75° 40′ reflektiert und zeigt normalen Polarisationseffekt.

So erkennt man an Hand von Fig. 5 im Falle des Eisens, daß die unter 90° abgebeugte Strahlung fast vollständig polarisiert ist, während die Fluoreszenzstrahlung unter 90° nicht merklich polarisiert ist. Die Aufnahme erfolgte so, daß die Strahlung einer Kupferantikathode an einem Eisenblock — Polarisator — zerstreut wurde und ein senkrecht zum Primärstrahl ausgehendes Bündel auf einen gedrehten Kristall — Analysator — traf, welcher die Rolle des bei den früheren Versuchen verwendeten Kristallpulvers spielte. Bei der Verwendung eines Einkristalls statt eines Kristallpulvers als Analysator steht eine geringere Mannigfaltigkeit von Kristallagen zur Verfügung, und es muß daher das auf den Analysator fallende Bündel einen bestimmten Öffnungswinkel haben, wenn die in ihm vorhandenen verschiedenen Wellenlängen zur Reflexion kommen sollen. Im Falle unseres Versuchs enthält das Bündel hauptsächlich die abgebeugte Kupfer-K-Strahlung und die Fluoreszenzstrahlung des Eisens, welche von der Kupfer-K-Strahlung stark angeregt wird. Der Glanzwinkel der Kupfer-K-Strahlung lag ungefähr in demselben Betrag unter 90°, um welchen der Glanzwinkel für die Eisenstrahlung 90° überschritt, so daß die Intensitätsverteilung entlang der beiden Interferenzkreise bei gleichem Polarisationsgrad für beide Strahlungen dieselbe sein müßte. Wie die Aufnahme zeigt, erscheint jedoch der Eisenkreis als praktisch unpolarisiert, während der Kupferkreis deut-

lich den Polarisationseffekt zeigt, so daß man aus der Aufnahme auf das Fehlen der Polarisation bei der Fluoreszenzstrahlung schließen und die diesbezüglichen Angaben von Barkla bestätigen kann.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaften danken wir bestens für die gewährte Unterstützung, und insbesondere möchten wir nicht verfehlen, Herrn Dr. Stuchtey für seine stets bereitwillige Hilfeleistung zu danken.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie und Institut für theoretische Physik an der Universität Berlin.

Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen.

Von **E. Gaviola** in Berlin.

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1925.)

Es wird eine Abänderung der Abraham-Lemoine'schen Versuchsanordnung beschrieben, bei der das elektrische Feld in der Kerrzelle durch ungedämpfte Schwingungen erzeugt wird, und die sowohl zu einer Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit als auch zu phosphoroskopischen Messungen geeignet ist. Die Wirkungsweise dieser Anordnung wird diskutiert. Mit ihrer Hilfe wird die Nachleuchtdauer flüssiger fluoreszierender Farbstofflösungen untersucht.

Abraham und Lemoine[1]) verwendeten als erste eine sehr empfindliche Methode zur Untersuchung der Trägheit des elektro-optischen Kerreffekts. Sie bestand darin, daß eine Kerrzelle Z, aus einem in Schwefelkohlenstoff eingetauchten Kondensator bestehend, zwischen zwei gekreutzte Nicols gelegt wurde, so daß die Richtung der elektrischen Feldlinien Winkel von 45^0 mit den Polarisationsebenen der Nicols bildete (Fig. 1).

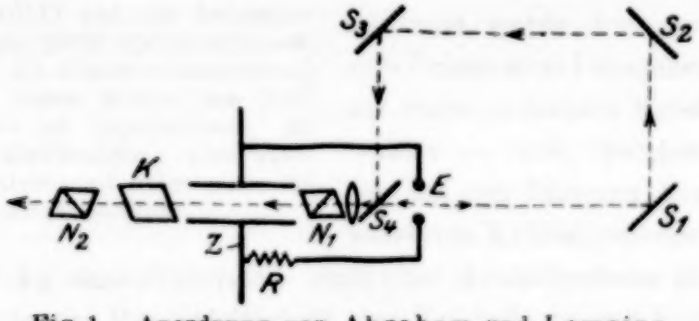


Fig. 1. Anordnung von Abraham und Lemoine.

Die Kondensatorplatten waren mit den Polen eines Hochspannungstransformators verbunden und entluden sich durch eine Funkenstrecke E und einen Widerstand R, der die Entladung aperiodisch machte. Die Funkenstrecke E wurde gleichzeitig als Lichtquelle benutzt. Dieses Licht konnte entweder direkt durch die Zelle hindurchgeschickt werden oder auf dem Umwege über die Spiegel S_1, S_2, S_3 und S_4. Die beim Durchgehen des Lichtes durch die Zelle entstandene Phasenverschiebung der beiden Lichtkomponenten ($\parallel$ und $\perp$ zum Felde) wurde mittels eines Kalkspates K und durch Drehen des Nicols N_2 gemessen. Es zeigte

[1]) C. R. **129**, 206, 1899.

sich, daß diese Phasenverschiebung kleiner wurde, wenn der Weg, den das Licht vor dem Erreichen der Zelle zurücklegte, vergrößert wurde. Bei Abraham und Lemoine genügte schon eine Vergrößerung des Lichtweges von 20 auf 100 cm, um die Phasenverschiebung auf die Hälfte zu bringen.

Gottling[1]) benutzte dieselbe Anordnung zum Messen von Fluoreszenzabklingungszeiten. Dazu erregte er mit dem Lichte des Funkens E ein Fluoreszenzleuchten und ließ das Fluoreszenzlicht durch die Zelle hindurchgehen. Ein Vergleich zwischen den mit diesem und mit dem Lichte des Funkens E selbst gemessenen Phasenverschiebungen zeigte, daß bei gleichen zurückgelegten Lichtwegen die mit Fluoreszenzlicht gemessenen Werte kleiner waren. Gottling deutete in Anlehnung an frühere Beobachtungen von Wood, diese Ergebnisse dahin, daß der Fluoreszenzprozeß so verläuft, daß nach der Absorption des Lichtes eine gewisse Zeit vergeht (Dunkelzeit), bis die Reemission anfängt. Er gab für diese Verzögerungszeit für Rhodamin $\tau = 2{,}11 \pm 0{,}14 \cdot 10^{-8}$ sec. Seine experimentellen Ergebnisse kann man aber ebenso gut deuten, wenn man annimmt, daß die Reemission sofort einsetzt und allmählich, z. B. in Form einer abnehmenden Exponentialfunktion, abklingt. Die gemessenen Zeiten wären dann mittlere Abklingungszeiten. Diese beiden Annahmen experimentell zu unterscheiden, erlaubt die von Gottling benutzte Anordnung nicht. Das wird aber möglich, wenn man nicht aperiodische Entladungen, sondern ungedämpfte elektrische Schwingungen zum Steuern der Zelle verwendet. Der Verzicht auf die Funkenstrecke als Lichtquelle wird dadurch kompensiert, daß man das Licht eines Kohlenbogens zweimal durch die Zelle hindurchgehen läßt. Beim ersten Durchgang dient die Zelle als Lichtunterbrecher und beim zweiten wird die Phasenverschiebung gemessen.

Diese Anordnung ist gleichzeitig eine neue Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit. Fizeau benutzte die schnelle intermittierende Unterbrechung eines Lichtbündels mit einem Zahnrad in bekannter Weise zum Messen der Lichtgeschwindigkeit. Man kann mit Vorteil den Zahnradunterbrecher durch eine Kerrzelle, die sich zwischen gekreuzten Nicols befindet, ersetzen, wenn man in der Zelle die Feldstärke ungedämpft schwingen läßt. Fig. 2 zeigt eine solche Anordnung. Beträgt die Frequenz der elektrischen Schwingungen n, so wird das vom Kohlenbogen B herkommende Licht $2n$ mal in der Sekunde unterbrochen. Die

[1]) Phys. Rev. **22**, 566, 1923.

durch das System N, Z, N_2 hindurchgelassene Lichtintensität als Funktion der Zeit, wenn die Feldstärke streng sinusförmig schwingt, ist dann durch die Formel

$$d^2 = \sin^2\left[p \sin^2\left(2\pi \frac{t}{T}\right)\right] \tag{1}$$

wiedergegeben, wo die Primärintensität gleich 1 gesetzt, der Parameter

$$P = \pi l B \mathfrak{E}_0^2 \tag{1'}$$

ist, und ferner l die Länge der Zelle, B die Kerrkonstante der Flüssigkeit und $\mathfrak{E}_0$ die Amplitude der elektrischen Schwingungen

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \sin\left(2\pi \frac{t}{T}\right) \tag{2}$$

bedeuten. Die Kurve $d^2(t)$ in Fig. 3 zeigt die Form einer solchen

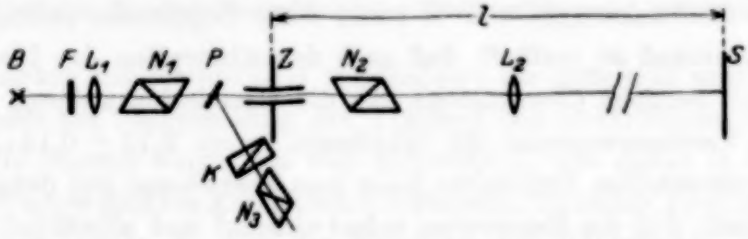


Fig. 2. Anordnung zur Messung der Lichtgeschwindigkeit.

Funktion, für $P = 58^0$ berechnet. Der gewählte Wert von P ist willkürlich. Wenn die Wellenlänge der elektrischen Schwingungen 60 m beträgt, gehen in der Sekunde 10^7 solche Lichtberge durch die Zelle hindurch. Werden diese Lichtberge vom Spiegel S zurückreflektiert und in das System Nicol N_2, Zelle, Nicol N_1, hineingeschickt, so wird die nunmehr durchgelassene Lichtintensität f^2 durch Formel

$$f^2 = \sin^2\left[p \sin^2\left(2\pi \frac{t}{T}\right)\right] \cdot \sin^2\left[p \sin^2\left(2\pi \frac{t}{T} + \gamma\right)\right] = d^2(t) \cdot d^2(t+\gamma) \tag{3}$$

wiedergegeben. f^2 ist also gleich dem Produkt zweier Kurven d^2, die in der Phase um γ gegeneinander verschoben sind. Diese Phasenverschiebung wird dadurch verursacht, daß in der Zeit, in der das Licht den Weg $2l$ (l = Entfernung des Spiegels von Z) zurücklegt, die Phase der Schwingung in der Zelle um γ größer geworden ist. Die im Laufe einer Periode hindurchgelassene Lichtmenge

$$F^2 = \int_0^\pi f^2 \, dt = \int_0^\pi d^2(t) \cdot d^2(t+\gamma) \, dt \tag{4}$$

ist dann eine periodische Funktion von γ. Für $\gamma = 0, \pi, 2\pi, \ldots$ wird F^2 ein Maximum, für $\gamma = \frac{\pi}{2}, 3\frac{\pi}{2}, \cdots$ ein Minimum. Dem ersten Falle

entspricht es beim Fizeauschen Zahnrad, wenn das Licht durch denselben Zwischenraum, durch den nächsten usw. zurück hindurchgelassen wird, dem zweiten Falle, wenn das Licht vom nächsten, übernächsten usw. Zahn abgehalten wird. Fig. 3 zeigt für $\gamma = 0$ und für $\gamma = \frac{\pi}{2}$ die Produktkurven f^2. F'^2 wird durch die von dieser eingeschlossene Fläche wiedergegeben. Um F'^2 experimentell zu bestimmen, stellt man hinter der Zelle eine Glasplatte P auf, deren Normale in der Polarisationsebene von N_1 liegt, und läßt das an dieser Platte reflektierte Licht durch ein Kalkspat K und ein Nicol N_3 hindurchgehen.

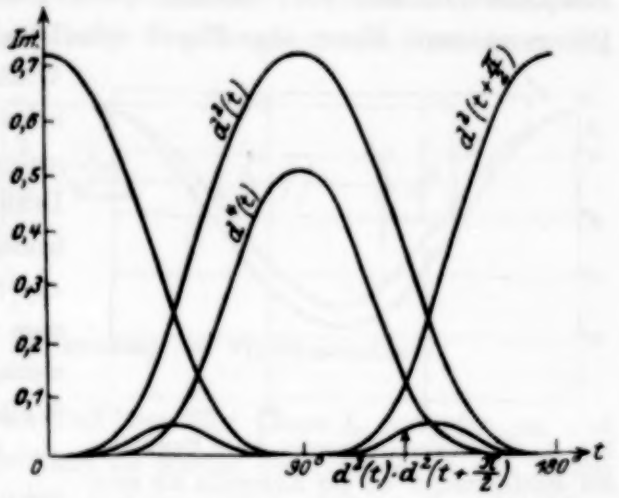


Fig. 3. Intensität des Lichtes nach einmaligem bzw. zweimaligem Durchgang durch die Kerrzelle.

Die Winkel δ', um die man den Nicol N_3 von der gekreuzten Stellung her drehen muß, damit die beiden von K erzeugten, nebeneinanderliegenden Bilder gleich hell erscheinen, sind ein Maß für F'^2. Es ist nämlich

$$\operatorname{tg}^2 \delta' = \beta^2 \frac{F'^2}{D^2 - F'^2}, \tag{5}$$

wo $D^2 = \int_0^\pi d^2\, dt$ und β ein Faktor ist, der von den verschiedenen Reflexionskoeffizienten der Platte P für die beiden Polarisationsazimute herkommt. Man kann β leicht experimentell bestimmen und durch die Umrechnung

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\beta} \operatorname{tg} \delta' \tag{6}$$

eliminieren.

Fig. 4 zeigt oben δ als Funktion der Entfernung l des Spiegels S, d. h. der Phasenverschiebung γ. Sie ist durch graphische Berechnung von δ für 12 Werte von γ gewonnen. Die unten liegenden Punkte sind gemessene Werte. Man sieht, daß die Punkte sich zu einer Kurve vereinigen lassen, die etwas unterhalb der berechneten verläuft. Diese unvollkommene Übereinstimmung rührt wahrscheinlich daher, daß der Verlauf

der Feldstärke in der Zelle nicht streng sinusförmig nach Formel (2) war, wie zur Berechnung der oberen Kurve vorausgesetzt wurde. Eine Aufzeichnung des Feldverlaufs war nicht möglich, weil bei der benutzten Frequenz (10^7 sec) die Oszillographen nicht mehr zu folgen vermögen. Die gemessene Kurve der Fig. 4 erlaubt eine optische Bestimmung der Wellenlänge der elektrischen Schwingungen. Diese kann man andererseits mittels Lecherscher Drähte messen. Der Vergleich beider Bestimmungen erlaubt eine experimentelle Prüfung der Aussage der Maxwellschen Theorie, wonach die Länge der stehenden Wellen längs parallelen Drähten gleich der Wellenlänge im Dielektrikum ist. Dieser Vergleich wurde durchgeführt. Nach Fig. 4 beträgt die Entfernung des ersten Maximums 15,50 m, nach der Messung an den Lecherschen Drähten ist $\lambda = 16{,}00$ m. Der Unterschied von etwa 3 Proz. liegt innerhalb der bei dem Vergleich der beiden Beobachtungsreihen zu berücksichtigenden Fehlergrenzen, doch wäre die Methode auch für eine Präzessionsmessung anwendbar. In dieser Richtung liegende Verbesserungen sind in Vorbereitung.

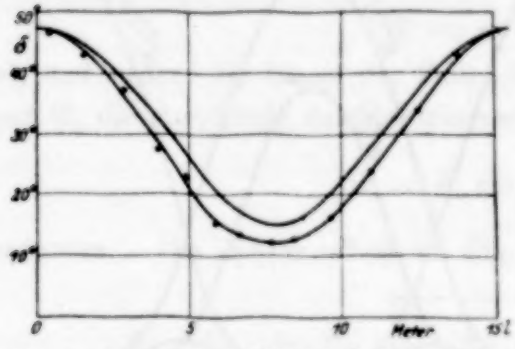


Fig. 4. Phasenverschiebend δ als Funktion der Entfernung l von der Kerrzelle bis zum Spiegel (berechnet bzw. beobachtet).

Zur Messung der Lichtgeschwindigkeit müßte man noch die Frequenz der elektrischen Schwingungen direkt bestimmen. Das könnte in der Weise geschehen, daß man einen Teil des durch die Zelle hindurchgehenden Lichtes d^2 auf einen Punkt der Peripherie eines mit einer photographischen Schicht versehenen, schnell rotierenden Rades konzentriert. Die Anzahl der auf den Umfang des Rades fallenden Schwärzungen mal der Umdrehungszahl würde die Frequenz der Unterbrechungen bestimmen. Diese letzte Bestimmung ist von mir nicht durchgeführt worden, weil das außerhalb des Rahmens dieser Arbeit lag.

Zur Erzeugung der ungedämpften elektrischen Schwingungen wurde die von Holborn angegebene Schaltung benutzt. Die Kerrzelle lag als Kondensator des Gitterkreises. Die benutzten Röhren waren Telefunken RS 13 a. Die Anodenspannung betrug ~ 1600 Volt. Wenn man nun die Lichtgeschwindigkeit als bekannt voraussetzt, kann man die beschriebene Anordnung zur Messung kurzer Fluoreszenzabklingungszeiten benutzen. Dazu stellt man den Spiegel S etwa 2,80 m von der Zelle

entfernt[1]) und dicht vor ihm auf einen klappbaren Reiter eine Linse L_3 und einen Trog T, in dem sich eine Farbstofflösung befindet (Fig. 5). Die Linse L_3 konzentriert das ankommende Licht auf einen Punkt der fluoreszierenden Lösung. Das von den Wänden des Troges reflektierte Licht wird durch geeignete Schrägstellung des Troges nach oben geworfen.

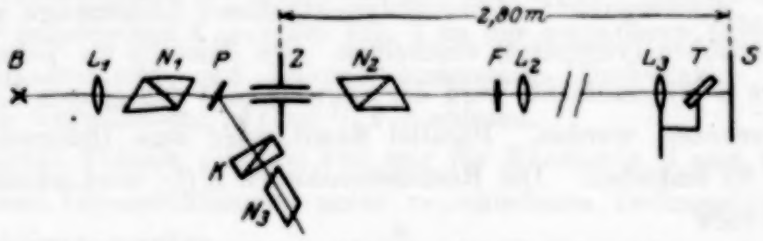


Fig 5. Anordnung zur Messung der Fluoreszenzdauer.

Vom Fluoreszenzlicht wird ein Teil von der Linse L_3 aufgefangen und zur Zelle Z hingeschickt. Man kann so einmal die Drehung δ' des Nicols N_3 mit Fluoreszenzlicht bestimmen und dann L_3 und T aus dem Strahlengang entfernen und unter Einschaltung eines passenden Lichtfilters dasselbe mit dem am Spiegel S reflektierten Lichte vornehmen. Wie zu erwarten, waren die mit Fluoreszenzlicht gemessenen Drehwinkel kleiner als die

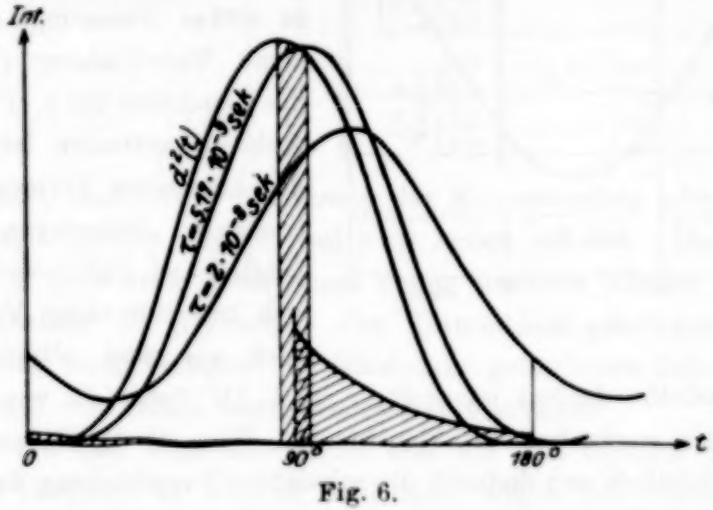


Fig. 6.

anderen. Das ist leicht zu verstehen: Betrachten wir den zur Lösung ankommenden Lichtberg $d^2(t)$. Zur Zeit t^* wird im Zeitintervall dt eine Lichtmenge $d^2(t^*) \cdot dt$ absorbiert (Fig. 6). Wir nehmen nun zunächst an,

[1]) Diese Entfernung entspricht bei der gegebenen Frequenz dem Optimum der Empfindlichkeit, bei der eine kleine Änderung des Lichtweges die größte Variation im zur Beobachtung gelangenden Effekt hervorruft.

daß diese Lichtmenge allmählich, z. B. in Form einer abnehmenden Exponentialfunktion,

$$E = c\,e^{-\frac{t-t^*}{\tau}} \quad \therefore t > t^* \left(c = \frac{d^2(t^*)\,dt}{\tau}\right) \tag{7}$$

reemitiert wird.

Der „Schwerpunkt" (Zeitmittelpunkt) dieser Lichtmenge wird dann um τ verschoben (verspätet) erscheinen. Da dasselbe für jedes Element der Kurve $d^2(t)$ geschieht, wird der Schwerpunkt des ganzen Lichtberges um τ verschoben werden. Parallel damit wird eine Deformierung der Kurve $d^2(t)$ eintreten. Die Reemissionskurve $K(t)$ wird nämlich durch den Ausdruck

$$K(t^*) = \int_{-\infty}^{t^*} \frac{d^2(t)}{\tau}\, e^{-\frac{t^*-t}{\tau}}\, .\, dt \tag{8}$$

gegeben.

Fig. 6 zeigt die für $\tau = 5{,}17\,.\,10^{-9}$ sec und für $\tau = 2{,}10^{-8}$ sec graphisch berechneten deformierten Kurven. Man sieht, daß für $\tau = 5{,}17\,.\,10^{-9}$ die Kurve kaum deformiert wird. Die Absorption und allmähliche Reemission wirkt in erster Näherung so wie eine reine Verschiebung (Verspätung) des Leuchtens um τ. Für so kleine Abklingungszeiten ist es also bei der benutzten Periode der elektrischen Schwingungen nicht möglich zu unterscheiden, ob es sich um eine reine Verschiebung, oder um eine allmähliche Reemission handelt. Anders ist es für $\tau = 2\,.\,10^{-8}$ sec (die von Gottling für Rhodamin angegebene Nachleuchtzeit). Hier ist die Deformierung der Kurve beträchtlich und dadurch die scheinbare Verschiebung des Leuchtens kleiner als τ. Wenn man graphisch die mit der deformierten Kurve in diesem Falle zu erwartende Drehung δ berechnet (für eine Entfernung des Troges $l = 2{,}80$ m), erhält man

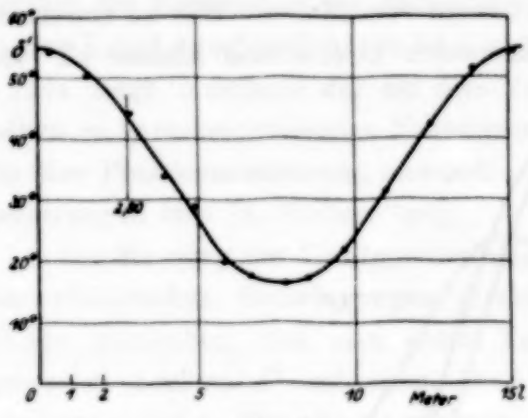


Fig. 7.

$$\delta = 28{,}7^0.$$

Wenn es sich nun um eine reine Verschiebung von der Größe τ handeln würde, wie Gottling es annimmt, würde man (Fig. 4)

$$\delta = 21{,}0^0$$

erhalten. Hier ist also eine experimentelle Entscheidung möglich. Meine Messungen konnten jedoch die Entscheidung nicht geben, weil die von mir gefundenen Abklingungszeiten τ beträchtlich kleiner als die von Gottling angegebenen Zahlen sind. Da sie sogar kleiner als $5 \cdot 10^{-9}$ sec sind, kann man sie so berechnen, als ob es sich um eine reine zeitliche Verschiebung des Leuchtens handeln würde. Man kann also an Hand der empirischen Kurve der Fig. 7 zu der gefundenen Differenz der mit Fluoreszenzlicht und Spiegel gemessenen Drehwinkel die entsprechende Verschiebung $\Delta l = {}^1/_2 \tau \cdot c$ ablesen.

Folgende Tabelle gibt die von mir für Rhodamin B und Uranin in Wasser- und Glycerinlösungen unter verschiedenen Bedingungen gefundenen Abklingungszeiten.

	Zeit	Bemerkungen	Nr.		Zeit	Bemerkungen	Nr.
	10^{-9} sec				10^{-9} sec		
Rhodamin B in Glycerin	3,5	Mittlere Konzentration	1	Uranin in Glycerin	1,8	Große Konzentr.	14
	4,1	„ „	2		1,3	„ „	15
	4,4	„ „	3		2,1	1/100 „	16
	4,3	„ „	4		1,9	1/10000 „	17
	4,5	20 bis 30 mal verdünnt	5		1,5	1/10000 „	18
	4,6	20 „ 30 „ „	6				
	4,0	Zimmertemperatur	7	Neue Lösung	4,2	—	19
	4,2	~ 120° Temp.	8		2,4	—	20
	4,7	—	9		2,7	—	21
Rh B in Wasser	3,6	—	10	Ur in Wasser	2,2	—	22
	2,4	—	11		2,5	—	23
	2,6	—	12		2,6	—	24
	2,5	—	13		2,2	—	25

Man sieht, daß eine Veränderung der Konzentration oder der Temperatur keinen großen Einfluß auf τ zu haben scheint. Dagegen sind die für Rh B in Wasser gemessenen Zeiten deutlich kleiner als die für dieselbe Substanz in Glycerin. Der Unterschied zwischen den von Gottling und vom Verfasser für Rhodamin gefundenen Zeiten ist viel größer, als die von beiden angegebenen Fehlergrenzen.

Damit die mit Fluoreszenzlicht und die mit Spiegel gemessenen Drehwinkel vergleichbar werden, muß man, wegen der starken Farbenabhängigkeit der Konstante, im zweiten Falle ein der Farbe der fluoreszierenden Lösung entsprechendes Farbfilter einschalten. Da Gottling in seiner Arbeit die Verwendung von Farbfiltern nicht erwähnt, liegt es nahe, anzunehmen, daß er keinen Gebrauch davon gemacht hat. Die durch diese Vernachlässigung verursachten Fehler können größer als der zu messende Wert sein. Sie beeinflussen die Ergebnisse in dem Sinne, daß viel zu große Abklingungszeiten vorgetäuscht werden.

Sollte jedoch die Differenz der von beiden Verfasser gefundenen Zeiten trotzdem reell sein, so könnte die Ursache dafür nur darin liegen, daß Gottling die Fluoreszenz direkt mit einem Entladungsfunken, also vornehmlich mit ultraviolettem Lichte erregt hat, meine Apparatur dagegen für solches undurchlässig war. Es ist möglich, daß die atomaren Vorgänge in beiden Fällen verschieden wären. W. L. Lewschin[1]) hat nämlich gefunden, daß der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichts von Rhodaminlösungen, die mit linear polarisiertem Lichte bestrahlt wurden, von der Farbe der erregenden Strahlung stark abhängig ist. Lewschin selber[2]) hat dies dahin gedeutet, daß die mittlere Abklingungszeit von der Farbe des anregenden Lichtes abhängig sein soll.

Um diese Frage zu klären, wird versucht, meine Apparatur ultraviolettdurchlässig zu machen.

Prof. Peter Pringsheim bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für dauernde und bereitwilligste Unterstützung zu besonderem Danke verpflichtet. Herrn Prof. Kiebitz möchte ich für manchen Ratschlag betreffend die elektrische Anordnung, und der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft für die Gewährung der Mittel zur Anschaffung eines Teiles der nötigen Instrumente, auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Berlin, Physikalisches Institut der Univ., November 1925.

---

[1]) ZS. f. Phys. **26**, 274, 1924.
[2]) Ebenda **32**, 314, 1925.

Die physikalische Natur der Sonnenkorona. III [1]).

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1925.)

Es wird das „Atomgewicht" des Elektronengases revidiert, wobei sich als wahrscheinlichster Wert 1/1832,34 ergibt. Es wird die Helligkeitsverteilung in einer adiabaten Korona aus reinem Elektronengas und in einer gleich ausgedehnten (polytropen) Korona aus einem elektrisch neutralen Gemisch von Elektronen und Protonen berechnet. Im ersteren Falle stimmt die berechnete Helligkeitsverteilung recht gut mit der beobachteten überein; im letzteren Falle ist sie mit der Beobachtung völlig unvereinbar. Der Strahlungsdruck auf ein Gemisch von Elektronen und Protonen ist relativ gering; es ist unmöglich anzunehmen, daß in diesem Falle durch den Strahlungsdruck ein merklicher Teil der Gravitation aufgewogen sein könnte. E. Milnes Ansicht, daß in der Korona der Strahlungsdruck eine ähnliche Rolle spielt wie (nach seiner Theorie) in der Chromosphäre, ist vielleicht richtig für die Träger des Linienspektrums der Korona, keinesfalls aber für die Träger des kontinuierlichen Spektrums, welches in der Korona die Hauptrolle spielt. Es werden die Beobachtungen der Korona vom 24. Januar 1925 erwähnt. Dabei finden Pettit und Nicholson, daß die Korona an kurzwelliger Strahlung relativ reicher ist als die Photosphäre; H. T. Stetson und W. W. Coblentz kommen zum entgegengesetzten Resultat. Legt man beiden Beobachtungen das gleiche „Gewicht" bei, so kommt man zu dem Schluß, daß die Energieverteilung in dem Koronaspektrum mit derjenigen in dem Photosphärenspektrum annähernd übereinstimmt. Dadurch würden H. Ludendorffs Beobachtungen vom 10. September 1923 bestätigt sein.

Revision des „Atomgewichts" des Elektronengases.

§ 39. Nach L. Flamm ist das „Atomgewicht" des Elektronengases gleich 1/1832,8 [2]) (dasjenige des Sauerstoffs gleich 16 gerechnet), und dieser Wert ist auch in die neueste Auflage der „Physik.-chem. Tabellen" von Landolt-Börnstein aufgenommen worden [3]).

Flamm ging aus von den Gleichungen

$$N_1 = N_\infty \Big/ \left(1 + \frac{m}{m_1}\right) \quad \text{und} \quad N_2 = N_\infty \Big/ \left(1 + \frac{m}{m_2}\right),$$

wo N_1 die Rydbergsche Konstante für Wasserstoff bedeutet, N_2 diejenige für Helium, N_∞ diejenige für ein imaginäres Atom von unendlich großer Masse; m ist die Masse eines Elektrons, m_1 diejenige eines Wasserstoffkerns (Protons) und m_2 diejenige eines Heliumkerns. Somit ist die Masse eines Wasserstoffatoms gleich $m_1 + m$, und diejenige eines Heliumatoms $m_2 + 2\,m$.

[1]) Der I. Teil in der ZS. f. Phys. **33**, 273—301, 1925; der II. Teil ebenda **34**, 453—473, 1925.

[2]) Phys. ZS. **18**, 518, 1917.

[3]) 5. Aufl., S. 800, Berlin 1923.

Für die Rydbergschen Konstanten hat Flamm die von Paschen gefundenen Werte akzeptiert: $N_1 = 109677{,}691$ und $N_2 = 109722{,}144$. Für das Atomgewicht des Wasserstoffs nahm er den Mittelwert der Messungen von Morley und von Noyes an: 1,0077. Für das Atomgewicht des Heliums akzeptierte er den von W. Heuse gefundenen Wert 4,002.

Der von Heuse gefundene Wert kann aber heute nicht mehr als der „beste" betrachtet werden. In den „Physik.-chem. Tabellen" (S. 5) werden neuere Zahlen angeführt: 4,0008, 3,998 und 4,00. Ich glaube, daß, wenn man das Atomgewicht des Heliums gleich der konventionellen Zahl 4,00 setzt, man der Wahrheit näher sein wird als dann, wenn man den Wert von Heuse akzeptiert

Was das Atomgewicht des Wasserstoffs anbetrifft, so ist letzteres ganz vor kurzem von E. Moles revidiert worden, welcher 1,00777 gefunden hat [1]), also etwas mehr als Flamm angenommen hatte.

§ 40. Ich beschloß nun, Flamms Berechnungen zu wiederholen, wobei ich für das Atomgewicht des Heliums 4,00 setzte und für dasjenige des Wasserstoffs (nach E. Moles) 1,00777. Die Berechnungen führte ich aber auf etwas andere Weise aus als Flamm.

Wenn man aus den im vorigen Paragraphen erwähnten Gleichungen R_∞ eliminiert, so erhält man

$$N_1\left(1+\frac{m}{m_1}\right) = N_2\left(1+\frac{m}{m_2}\right). \qquad (1)$$

Da die Massen den Atomgewichten proportional sind, so kann man in $\frac{m}{m_1}$ und $\frac{m}{m_2}$ unter m, m_1 und m_2 die Atomgewichte verstehen. Die Auflösung der Gleichung (1) ergibt dann für das „Atomgewicht" des Elektronengases

$$m = \frac{N_2 - N_1}{\frac{N_1}{m_1} - \frac{N_2}{m_2}}. \qquad (2)$$

Wir wollen m durch ein sehr rasch konvergierendes sukzessives Verfahren berechnen.

Als erste Annäherung setzen wir in der rechten Seite von (2) das „Atomgewicht" eines Kerns gleich dem „Atomgewicht" des ganzen Atoms, also $m_1 = 1{,}00777$ und $m_2 = 4{,}00$. Das ergibt $\log m = \bar{4},7372686$ und $m = 0{,}000546095$.

[1]) ZS. f. phys. Chem. **115**, 89, 1925.

In zweiter Annäherung setzen wir $m_1 = 1{,}007\,77 - m = 1{,}007\,77 - 0{,}000\,546\,10 = 1{,}007\,223\,90$ und $m_2 = 4{,}00 - 2\,m = 4{,}00 - 0{,}001\,092\,19 = 3{,}998\,907\,81$; jetzt erhalten wir $\log m = \bar{4}{,}736\,993\,7$. Die dritte Annäherung ergibt $\log m = \bar{4}{,}736\,994\,0$. Weitere Annäherungen werden bei Anwendung von siebenstelligen Logarithmen dies Resultat unverändert lassen.

Somit wollen wir bei allen unseren Berechnungen

$$\log m = \bar{4}{,}736\,994\,0 \tag{3}$$

setzen. Das entsprechende „Atomgewicht" des Elektronengases ist beinahe genau gleich

$$m = \frac{1}{1832{,}34}. \tag{4}$$

Daraus folgt, daß ein Wasserstoffatom $1{,}007\,77 : \left(\frac{1}{1832{,}34}\right) =$ etwa 1846,58 mal, und ein Proton $\left(1{,}007\,77 - \frac{1}{1832{,}34}\right) : \left(\frac{1}{1832{,}34}\right) =$ etwa 1845,58 mal schwerer ist als ein Elektron.

Berechnete und beobachtete Helligkeitsverteilung in der Korona.

§ 41. Im zweiten Teile unserer Untersuchung haben wir gesehen, daß die Korona wahrscheinlich nach einer Adiabate gebaut ist, und daß dann auf Grund der Ausdehnung der Korona ihr effektives Molekulargewicht sich als sehr nahe dem „Atomgewicht" des Elektronengases erweist [1]).

Wir wollen jetzt untersuchen, ob die Helligkeitsverteilung in einer adiabaten Elektronengaskorona mit der Beobachtung genügend übereinstimmt.

§ 42. Wir haben gesehen, daß

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= \frac{k-1}{k} \cdot \frac{G\,M\,m}{R}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \text{ und} \\ r_1 &= \frac{97143\,r_0}{95963} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

ist [2]). Setzen wir nach (3) $\log m = \bar{4}{,}736\,994\,0$ und nach unseren früheren Annahmen $k = 5/3$, $G = 6{,}667 \cdot 10^{-8}$, $R = 8{,}313 \cdot 10^7$, $\log M = 33{,}299\,512\,9$, $\log r_0 = 10{,}842\,034\,5$ und $\log T_1 = \log\left(T_0/\sqrt[4]{\alpha}\right)$

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 465 und 472, 1925.

[2]) Ebenda, S. 466 f.

$= 3{,}6650596$ [was etwa 4624^0 abs. entspricht][1]), so erhalten wir aus den obigen Gleichungen

$$r_2 = 15{,}003372\, r_0. \tag{6}$$

Somit ist die Entfernung der äußeren Koronagrenze vom Sonnenzentrum gleich etwa 15 Photosphärenradien.

§ 43. In der ersten Gleichung von (5) bedeutet T_1 die Temperatur in der Entfernung r_1 vom Sonnenzentrum, d. h. an der Basis der Korona. Bezeichnen wir durch T_x die Temperatur in der Entfernung x vom Sonnenzentrum, so können wir auf dieselbe Weise die Gleichung

$$T_x = \frac{k-1}{k} \cdot \frac{GMm}{R}\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r_2}\right) \tag{7}$$

ableiten. Aus (7) und aus der ersten Gleichung von (5) erhalten wir

$$\frac{T_x}{T_1} = \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r_2}\right) : \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right). \tag{8}$$

Wenn wir durch ϱ_1 und ϱ_x die Dichten an der Basis der Korona und in der Entfernung x vom Sonnenzentrum bezeichnen, so haben wir im Falle einer Adiabate bekanntlich

$$\frac{\varrho_x}{\varrho_1} = \left(\frac{T_x}{T_1}\right)^{\frac{1}{k-1}}. \tag{9}$$

Aus (8) und (9) ergibt sich

$$\varrho_x = \varrho_1 \left[\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r_2}\right) : \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)\right]^{\frac{1}{k-1}}. \tag{10}$$

§ 44. Mag der Punkt A in der Entfernung $AC = x$ vom Sonnenzentrum C sich befinden (Fig. 1). Der Raumwinkel BAD, unter welchem die Photosphäre von A aus betrachtet erscheint, ist gleich dem Verhältnis der Sektoroberfläche BED zu $(AB)^2$. Die Sektoroberfläche BED ist gleich

$$\begin{aligned} 2\pi (AB)(FE) &= 2\pi (AB)(AE - AF) \\ &= 2\pi (AB)\left[AE - \sqrt{(AB)^2 - (BF)^2}\right]. \end{aligned}$$

Da $AE = AB$ ist und $\frac{BF}{AB} = \frac{BC}{AC} = \frac{r_0}{x}$, so erhalten wir für unsere Sektoroberfläche

$$2\pi (AB)^2 \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{x}\right)^2}\right].$$

Daraus ergibt sich der Raumwinkel

$$BAD = 2\pi \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{x}\right)^2}\right]. \tag{11}$$

[1]) ZS. f. Phys. **34**. 468 f., 1925.

An der Photosphärenoberfläche ist $x = r_0$ zu setzen, und der entsprechende Raumwinkel ist dann gleich 2π, wie es auch zu erwarten war.

§ 45. Mag das Raumelement A (Fig. 2), welches sich in der Entfernung x vom Sonnenzentrum C befindet, von der Erde aus betrachtet unter einem sehr kleinen Raumwinkel $d\omega$ erscheinen.

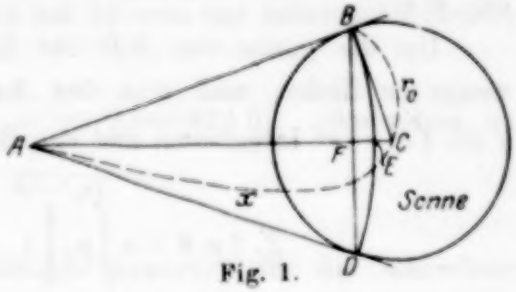


Fig. 1.

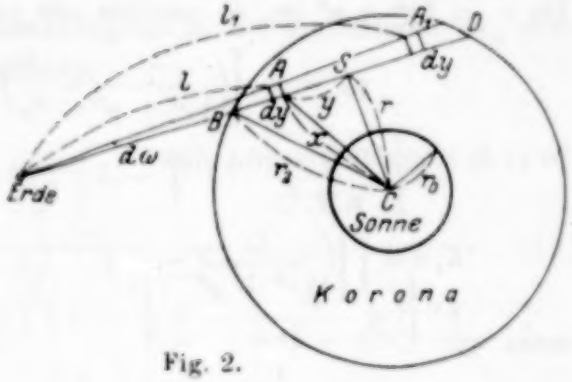


Fig. 2.

Die vom Raumelement A der Erde zugesandte Menge strahlender Energie ist proportional der im Raumelement enthaltenen Masse $d\mu$, proportional der Beleuchtung des Raumelements durch die Sonne (also proportional dem Raumwinkel, unter welchem die Photosphäre, von A aus betrachtet, erscheint) und umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung des Raumelements von der Erde. Das kann durch

$$K\,d\mu \cdot 2\pi\left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{x}\right)^2}\right] \Big/ l^2 \qquad (12)$$

ausgedrückt werden, wo K den Proportionalitätsfaktor bedeutet.

Das Volumen des Raumelements A ist gleich $l^2\,d\omega\,dy$ und seine Masse $d\mu = \varrho_x l^2\,d\omega\,dy$. Wenn wir dies in (12) einführen, so erhalten wir

$$2\pi K \varrho_x \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{x}\right)^2}\right] d\omega\,dy. \qquad (13)$$

§ 46. Wenn wir das Raumelement A von der Erde aus betrachten, so sehen wir nicht nur dies Raumelement, sondern auch sämtliche Raumelemente davor und dahinter, welche alle im schmalen Kegelabschnitt BD enthalten sind. Die scheinbare Entfernung aller dieser Raumelemente vom Sonnenzentrum ist gleich r.

Das zu A symmetrisch gelegene Raumelement A_1 wird der Erde dieselbe Lichtmenge (13) zusenden, wie dies nicht schwer zu berechnen ist; es ist zwar größer als A, liegt aber dafür weiter von der Erde ent-

fernt. Es ist nun klar, daß auch die Kegelabschnitte BS und SD dieselben Energiemengen der Erde zusenden, also BD doppelt soviel wie BS.

Um die ganze von BD der Erde zugesandte strahlende Energiemenge zu finden, muß man den Ausdruck (13) zwischen $y = 0$ und $y = \sqrt{r_2^2 - r^2}$ integrieren und das Resultat verdoppeln:

$$2 \cdot 2\pi K d\omega \int_0^{\sqrt{r_2^2 - r^2}} \varrho_x \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{r_0}{x}\right)^2}\right] dy. \tag{14}$$

Da $x = \sqrt{r^2 + y^2}$ ist, so erhalten wir aus (10)

$$\varrho_x = \varrho_1 \left[\left(\frac{1}{\sqrt{r^2 + y^2}} - \frac{1}{r_2}\right) : \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)\right]^{\frac{1}{k-1}}.$$

In (14) eingeführt ergibt dies

$$K_1 d\omega \int_0^{\sqrt{r_2^2 - r^2}} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{r^2 + y^2}} - \frac{r_0}{r_2}\right)^{\frac{1}{k-1}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{r^2 + y^2}}\right)\right] dy, \tag{15}$$

wenn wir

$$K_1 = 4\pi K \varrho_1 \Big/ r_0 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)^{\frac{1}{k-1}} = \text{const}$$

setzen.

§ 47. Will man die scheinbaren Flächenhelligkeiten zweier Stellen der Korona vergleichen, so muß man das Verhältnis der von diesen Stellen der Erde zugesandten Energiemengen finden, wobei die beiden entsprechenden kleinen Raumwinkel $d\omega$ natürlich gleich groß genommen werden müssen.

Wir wollen die scheinbare Flächenhelligkeit der Korona in der (scheinbaren) Entfernung eines Sonnenradius von der Photosphäre (also ist hier $r = 2r_0$ angenommen) durch 100 bezeichnen. Dann wird die scheinbare Flächenhelligkeit in einer beliebigen anderen (scheinbaren) Entfernung r vom Sonnenzentrum gleich

$$100 \left| \int_0^{\sqrt{r_2^2 - r^2}} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{r^2 + y^2}} - \frac{r_0}{r_2}\right)^{\frac{1}{k-1}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{r^2 + y^2}}\right)\right] dy \right| : \left| \int_0^{\sqrt{r_2^2 - 4r_0^2}} \left[\left(\frac{r_0}{4r_0^2 + y^2} - \frac{r_0}{r_2}\right)^{\frac{1}{k-1}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{4r_0^2 + y^2}}\right)\right] dy \right| \tag{16}$$

sein.

Es stellt sich nun heraus, daß das Resultat nur sehr wenig geändert wird, wenn man von $y = 0$ nicht bis $y = \sqrt{r_2^2 - r^2}$, sondern nur bis $y = 14\,r_0$ integriert (das bezieht sich auf das von uns untersuchte Gebiet $2\,r_0 < r < 5\,r_0$).

Nach (6) ist $\frac{r_0}{r_2} = \frac{r_0}{15{,}003\,372\,r_0} = 0{,}066\,651\,67$. Außerdem ist $\frac{1}{k-1} = \frac{3}{2}$, da $k = \frac{5}{3}$ ist.

Jetzt erhalten wir den endgültigen Ausdruck für die scheinbare Flächenhelligkeit der Korona in der Entfernung r vom Sonnenzentrum (wenn man die scheinbare Flächenhelligkeit in der Entfernung $2\,r_0$ vom Sonnenzentrum durch 100 bezeichnet):

$$100 \frac{\int_0^{14\,r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{r^2+y^2}} - 0{,}066\,651\,67\right)^{\frac{3}{2}}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{r^2+y^2}}\right)\right] dy}{\int_0^{14\,r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{4\,r_0^2+y^2}} - 0{,}066\,651\,67\right)^{\frac{3}{2}}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{4\,r_0^2+y^2}}\right)\right] dy}. \qquad (17)$$

Für $r = 2\,r_0$ ergibt dieser Ausdruck 100, wie es natürlich auch zu erwarten war.

§ 48. Die in (17) vorkommenden Integrale wollen wir nach der bekannten Simpsonschen Formel berechnen, wonach annähernd

$$\int_a^b f(x)\,dx = \frac{b-a}{12}\left\{f(a) + f(b) + 4\left[f\left(\frac{a+b}{4}\right) + f\left(\frac{3a+3b}{4}\right)\right] + 2f\left(\frac{a+b}{2}\right)\right\}$$

ist (wenn man das Integrationsgebiet in vier gleiche Abschnitte teilt).

Berechnen wir nun nach (17) die scheinbare Flächenhelligkeit der Korona in der Entfernung $r = 2{,}5\,r_0$ vom Sonnenzentrum, also $1{,}5\,r_0$ von der Photosphäre.

Zuerst wollen wir das erste Integral zwischen $y = 0$ und $y = 2\,r_0$ berechnen, also

$$\int_0^{2\,r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{6{,}25\,r_0^2+y^2}} - 0{,}066\,651\,67\right)^{\frac{3}{2}}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{6{,}25\,r_0^2+y^2}}\right)\right] dy.$$

Nach der Simpsonschen Formel erhalten wir:

$$\frac{2r_0 - 0}{12}[0{,}016067741 + 0{,}006093212 + 4(0{,}014886880 + 0{,}008812641) + 2 \cdot 0{,}012032066] = 0{,}023503861\,5\,r_0.$$

Ähnliches Integrieren von $y = 2r_0$ bis $y = 6r_0$ ergibt $0{,}007446686\,0\,r_0$ und von $y = 6r_0$ bis $y = 14r_0$ schließlich $0{,}000484372\,7\,r_0$. Das ganze Integral von $y = 0$ bis $y = 14r_0$ ergibt sich somit als gleich $0{,}031434920\,2\,r_0$.

Integrieren wir jetzt nach derselben Simpsonschen Regel unser zweites Integral, so erhalten wir $0{,}060669337\,3\,r_0$.

Diese Werte in (17) eingeführt ergeben:

$$\frac{100 \cdot 0{,}031434920\,2\,r_0}{0{,}060669337\,3\,r_0} = \text{etwa } 52.$$

Wenn wir keine größere Genauigkeit erstreben, sondern uns mit solchen abgerundeten Zahlen begnügen, so erweist sich unsere Integrationsmethode als vollständig ausreichend.

Entfernungen von der Photosphäre in Sonnenradien	Beobachtete Helligkeitsverteilung in der Korona			Berechnete Helligkeitsverteilung in der Korona	
	H. Turner (am 22. Januar 1898)	L. Becker (am 30. August 1905)	O. Bergstrand (am 21. August 1914)	Korona aus reinem Elektronengas im konvektiven Gleichgewicht	Korona von gleicher Ausdehnung aus ionisiertem Wasserstoff im polytropen Gleichgewicht
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
1	100	100	100	100	100
1,5	26	27	44	52	$1 \cdot 10^{-261}$
2	8,8	9,9	25	30	$2 \cdot 10^{-485}$
2,5	3,5	4,5	16	19	$1 \cdot 10^{-682}$
3	1,6	2,3	11	12	$6 \cdot 10^{-861}$
3,5	0,77	1,3	8,2	8,2	$1 \cdot 10^{-1027}$
4	0,41	0,80	6,2	5,7	$4 \cdot 10^{-1180}$

In der fünften Kolumne der beigefügten Tabelle habe ich die scheinbaren Flächenhelligkeiten der Korona für verschiedene Entfernungen von der Photosphäre (zwischen $r = 2r_0$ und $r = 5r_0$) berechnet.

§ 49. Unsere Berechnungen gelten nur für eine Korona aus reinem Elektronengas im konvektiven Gleichgewicht, wenn keine fremden Gase beigemischt sind. Solche Bedingungen können aber nur in genügender Entfernung vom Sonnenkörper als erfüllt betrachtet werden. Im innersten Teile der Korona werden dem Elektronengas auch noch andere Gase in größerer oder geringerer Menge beigemischt sein, z. B. solche, die durch Protuberanzen emporgeschleudert worden sind. Da kleine Protuberanzen

sehr viel häufiger vorkommen als große, werden die näheren Teile der Korona relativ bedeutend reicher an beigemischten fremden Gasen sein als die weiteren. Übrigens ist die Koroniumlinie λ 5303 (welche selbstverständlich weder dem reinen Elektronengas noch dem reinen Protonengas angehören kann) nach V. M. Sliper am 8. Juni 1918 bis zur Entfernung eines ganzen Sonnendurchmessers von der Photosphäre gesehen worden [1]). Es muß auch angenommen werden, daß bei den Protuberanzen ein großer Teil der emporgeschleuderten Gase ionisiert ist, d. h. in Elektronen und Atomreste zerfallen. Auf diese Weise werden der Elektronengaskorona in ihren tieferen Schichten nicht nur fremde Gase beigemischt sein, sondern auch noch „fremde" emporgeschleuderte Elektronen. Außerdem ist es möglich, daß in den innersten Teilen der Korona, neben dem zerstreuten Photosphärenlicht, auch noch die Temperaturstrahlung des Elektronengases eine Rolle spielt. Da ich diese Frage besonders zu untersuchen gedenke, so begnüge ich mich hier mit den Helligkeitsberechnungen nur für größere Entfernungen von der Photosphäre (größer als ein Sonnenradius).

§ 50. Um die elektrostatische Schwierigkeit zu umgehen, welche eine Korona aus reinem Elektronengas mit sich bringt, nimmt H. Ludendorff an, daß zu den freien Elektronen noch eine genügende Anzahl positiver Atomreste beigemischt sei (vgl. II. Teil, § 32). So würde sich z. B. ein Gemisch von Elektronen und einer gleichen Anzahl Protonen als elektrisch neutrales Gas verhalten, dessen durchschnittliches Atomgewicht gleich $^1/_2$ oder genauer: 0,503885 ist, wenn man für das Atomgewicht des Wasserstoffs den von E. Moles gefundenen Wert (vgl. § 39) akzeptiert.

Wir wollen jetzt berechnen, bis zu welcher Entfernung r_2 vom Sonnenzentrum eine Korona (im konvektiven Gleichgewicht) aus dem erwähnten Gemisch von Elektronen und Protonen sich erstrecken würde.

Dazu müssen wir in der ersten Gleichung (5) das Molekulargewicht $m = 0{,}503885$ setzen. Wir erhalten dann $r_2 = 1{,}01332\, r_0$, also ist r_2 nur um $0{,}01332\, r_0$ größer als r_0. Da r_0 im Winkelmaß gleich 15′ 59,63″ ist (vgl. I. Teil, § 5), so liegt die äußere Grenze der Korona nur etwa 12,78″ über der Photosphäre, während die äußere Grenze der Chromosphäre 11,8″ von der Photosphäre entfernt ist (vgl. II. Teil, § 35). Somit würde sich die Korona nur bis 0,98″ über die Chromosphäre erstrecken.

[1]) Astrophys. Journ. **55**, 73, 1922.

Wenn wir die Temperatur T_1 an der Koronabasis nicht gleich 4624° abs., sondern höher ansetzen wollten, so würde die Ausdehnung der Korona eine größere sein. Aber selbst bei einer phantastischen Annahme von $T_1 = 20000°$ abs. würde sich die Korona nur bis 4.26″ über die Chromosphäre erstrecken.

Wenn wir nicht Protone, sondern positive Atomkerne anderer Elemente nehmen, so müßte die Ausdehnung der Korona eine noch geringere sein, weil dann das durchschnittliche Atomgewicht der Mischung ein größeres sein würde. Um z. B. aus Heliumkernen eine elektrisch neutrale Mischung zu bilden, muß man auf jeden Heliumkern zwei Elektronen nehmen. Das durchschnittliche Atomgewicht dieser Mischung (welche nichts weiter als doppelt ionisiertes Helium darstellt) ist gleich $\frac{4}{3}$.

Es ist somit völlig unmöglich, daß die Korona aus einer elektrisch neutralen Mischung von positiven Atomresten und Elektronen bestehe, wenn man für die Korona das konvektive Gleichgewicht beansprucht.

§ 51. Wir haben gesehen (§ 41), daß eine Korona aus reinem Elektronengas im konvektiven Gleichgewicht bis auf $r_2 = 15{,}003372\, r_0$ vom Sonnenzentrum sich erstreckt. Damit eine Korona aus einem elektrisch neutralen Gemisch von Elektronen und Protonen sich ebenso weit erstrecke, könnte man sie nach einer entsprechenden Polytrope aufbauen.

Bekanntlich werden Polytropen durch ganz ähnliche Gleichungen ausgedrückt wie Adiabaten, nur bedeutet jetzt k nicht mehr das bekannte Verhältnis der beiden Wärmekapazitäten. Oft spricht man von der „Klasse“ einer Polytrope, wobei die Klasse $n = \dfrac{1}{k-1}$ gesetzt wird. So kann die Adiabate eines einatomigen Gases ($k = \frac{5}{3}$) als Polytrope von der Klasse $n = 1/(\frac{5}{3} - 1) = \frac{3}{2}$ bezeichnet werden.

Da $\dfrac{k-1}{k} = \dfrac{1}{n+1}$ ist, so kann die erste Gleichung (5) so geschrieben werden:

$$T_1 = \frac{1}{n+1} \cdot \frac{G\,M\,m}{R} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right). \tag{18}$$

Diese Gleichung gestattet, die Polytropenklasse n zu bestimmen, wenn $r_2 = 15{,}003372\, r_0$ und $m = 0{,}503885$ ist. Wir erhalten $n = 2307{,}2212$.

§ 52. Wir wollen nun die scheinbare Helligkeitsverteilung in einer Korona berechnen, die nach einer Polytrope von der Klasse $n = 2307.2212$ aufgebaut ist.

Der Dichteabfall in einer solchen Korona ist so ungeheuer groß, daß es sich als vollständig genügend erweist, wenn wir von $y = 0$ nur bis $y = 0{,}2\,r_0$ integrieren, statt bis $y = 14\,r_0$ wie früher.

Statt (17) erhalten wir jetzt:

$$100 \int_0^{0{,}2\,r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{r^2+y^2}} - 0{,}06665167\right)^{2307{,}2212} \cdot 1 - \left(\sqrt{1-\frac{r_0^2}{r^2+y^2}}\right)\right] dy$$

$$\int_0^{0{,}2\,r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{4\,r_0^2+y^2}} - 0{,}06665167\right)^{2307{,}2212} \cdot \left(1 - \sqrt{1-\frac{r_0^2}{4\,r_0^2+y^2}}\right)\right] dy \qquad (19)$$

Wollen wir jetzt die scheinbare Flächenhelligkeit der Korona in der Entfernung $2{,}5\,r_0$ vom Sonnenzentrum berechnen, dann müssen wir $r = 2{,}5\,r_0$ in (19) setzen. Die Simpsonsche Formel (wobei es genügt, das Integrationsgebiet in vier gleiche Abschnitte zu teilen) ergibt etwa $1 \cdot 10^{-261}$, wenn man die Flächenhelligkeit in der Entfernung $r = 2\,r_0$ vom Sonnenzentrum durch 100 bezeichnet.

In der sechsten Kolumne der obigen Tabelle habe ich die Flächenhelligkeiten für verschiedene Entfernungen berechnet. Wie man sieht, ist der Helligkeitsabfall in einer solchen Korona ein ganz ungeheurer.

§ 53. Wir wollen jetzt sehen, welche von den beiden berechneten Helligkeitsverteilungen besser mit der Beobachtung übereinstimmt.

Bei der Sonnenfinsternis vom 22. Januar 1898 hat H. H. Turner gefunden, daß die Flächenhelligkeit der Korona umgekehrt proportional mit der sechsten Potenz der Entfernung vom Sonnenzentrum abnehme[1]) Turner findet dabei, daß das von Harkness im Jahre 1878 aufgestellte Gesetz, nach dem die Flächenhelligkeit der Korona umgekehrt proportional mit dem Quadrat der Entfernung vom Sonnenrande abnehme, sich als unrichtig erwiesen habe.

Bei der Sonnenfinsternis vom 30. August 1905 hat L. Becker gefunden, daß die Flächenhelligkeit der Korona proportional dem Ausdruck $(h + 140)^{-4}$ abnehme, wo h die Entfernung vom Sonnenrande in Tausendsteln des Sonnendurchmessers bedeutet[2]). Dies Gesetz bezieht sich auf den blauvioletten Teil des Spektrums. In der neuesten Auflage der „Astrophysik“ von J. Scheiner und K. Graff wird dies Gesetz als die „gegenwärtig beste Formel für den Lichtabfall der blauen und violetten Strahlen“ bezeichnet[3]).

[1]) Monthly Not. Roy. Astron. Soc. Appendix to Vol. **61**, 36—44, 1901.
[2]) Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **207**, 326, 1908.
[3]) Dritte Auflage, S. 215, Leipzig-Berlin 1922.

In einer mir unzugänglichen Untersuchung ist O. Bergstrand zum Schluß gekommen, daß bei der Sonnenfinsternis vom 21. August 1914 die Flächenhelligkeit der Korona in äquatorialer sowie in polarer Richtung umgekehrt proportional mit dem Quadrat der Entfernung vom Sonnenrande abnehme[1]). Wollte man dabei die annähernde Voraussetzung machen, daß der Helligkeitsabfall in jeder Richtung derselbe ist, so würde ein solches „vereinfachtes" Bergstrandsches Gesetz mit demjenigen von Harkness (s. oben) identisch sein.

Bis wie weit Bergstrand seine Helligkeitsmessungen der Korona ausgedehnt hat, konnte ich aus dem erwähnten Referat nicht feststellen.

Die von Becker gegebene Helligkeitskurve (l. c. S. 327) erstreckt sich bis 3,6 Sonnenradien von der Photosphäre; somit ist die letzte Zahl (0,80) der dritten Kolumne unserer Tabelle als extrapoliert zu betrachten.

Turners Messungen reichen etwas weniger weit als diejenigen von Becker, so daß beide letzten Zahlen der zweiten Kolumne (0,77 und 0,41) als extrapoliert zu betrachten sind.

S. A. Mitchell sagt: „It is evident that our knowledge regarding the distribution of light within the corona is in a very unsatisfactory state"[2]). Trotzdem scheint er das Bergstrandsche Gesetz als das bis jetzt zuverlässigste zu betrachten; wenigstens nennt er die Untersuchung von Bergstrand: „a very important publication"[3]).

Bei der Sonnenfinsternis vom 24. Januar 1925 haben Pettit und Nicholson gefunden, daß nach den Ausmessungen der gewöhnlichen photographischen Platten die Helligkeit der Korona umgekehrt proportional mit der sechsten Potenz der Entfernung vom Sonnenzentrum abnehme (das wäre also eine Bestätigung des obenerwähnten Turnerschen Gesetzes); daß dagegen bei den mit Rotfilter aufgenommenen Platten die Abnahme umgekehrt proportional mit der siebenten Potenz stattfinde. Mir war diese Untersuchung im Original unzugänglich, und ich zitiere ein Referat von Otto Kohl[4]).

Dagegen sind J. Kunz und J. Stebbins auf Grund der Vergleichung der Koronahelligkeiten am 8. Juni 1918 und am 24. Januar 1925 zum Schluß gekommen: „... that the simplified Bergstrand law would account for all of the variation between the dates"[5]).

---

[1]) Astron. Jahresbericht **21**, 151 f., 1919.
[2]) Eclipses of the Sun, S. 344, New York 1923.
[3]) Ebenda S. 342.
[4]) Naturwissenschaften **13**, 860, 1925.
[5]) Astrophys. Journ. **62**, 124, 1925.

Auch H. Ludendorff hat bei der Sonnenfinsternis vom 10. September 1923 die Helligkeitsverteilung in der Korona untersucht, obgleich er dazu bemerkt, daß die ganze Arbeit nicht daraufhin angelegt war. Ludendorff kommt zu einem Resultat, welches für die angenäherte Richtigkeit der Bergstrandschen und gegen die der Turnerschen Formel spricht, jedoch will er diesem Resultat nicht viel Gewicht beilegen [1]).

Auf Grund alles Gesagten müssen wir wohl zum Schluß kommen, daß unsere heutigen Kenntnisse über die Helligkeitsverteilung in der Korona ziemlich unsicherer Natur sind. Von den bis jetzt vorgeschlagenen Formeln scheint aber die Bergstrandsche die relativ am meisten vertrauenerweckende zu sein. Natürlich kann diese Formel bei sehr kleinen Entfernungen vom Sonnenrande unmöglich richtig sein, weil sie für den Sonnenrand eine unendlich große Helligkeit ergibt.

§ 54. In der zweiten, dritten und vierten Kolumne unserer Tabelle sind die Helligkeitsverteilungen nach Turner, Becker und Bergstrand angegeben. Wie man sieht, stimmt die von Bergstrand beobachtete Helligkeitsverteilung (vereinfachtes Gesetz) recht gut mit derjenigen überein, welche wir für eine Elektronengaskorona im konvektiven Gleichgewicht berechnet haben.

Eine gleich ausgedehnte Korona aus ionisiertem Wasserstoff (im polytropen Gleichgewicht) zeigt dagegen einen ganz ungeheuren Helligkeitsabfall, welcher mit allen Beobachtungen absolut unvereinbar ist.

Wenn wir statt des polytropen Gleichgewichts irgend ein anderes wählen sollten, könnten wir dennoch den ungeheuren Dichteabfall (und also auch den entsprechend großen Helligkeitsabfall) nicht vermeiden. Das ist eine längst bekannte Tatsache, welche schon viele Male besprochen worden ist. So untersucht D. Brunt einige Arten des Gleichgewichts einer Sonnenatmosphäre aus Wasserstoff [2]), erhält aber in allen Fällen ganz unzulässige Dichteabfälle (wenn die Atmosphäre genügend ausgedehnt sein soll, und dabei nur die Gravitation wirkt). Bei ionisiertem Wasserstoff würde der Dichteabfall geringer sein, aber immerhin noch so groß, wie er auch nicht im entferntsten der Wirklichkeit entsprechen kann.

---

[1]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, phys.-math. Kl., S. 111.
[2]) Monthly Not. **73**, 569 ff., 1913.

Über die Rolle, welche der Strahlungsdruck im Gleichgewicht der Korona spielen kann.

§ 55. Soll die Korona aus ionisiertem Wasserstoff (oder aus einem elektrisch neutralen Gemisch von Elektronen und positiven Atomkernen beliebiger anderer Elemente) bestehen, so muß die Gravitationswirkung durch irgendwelche Kräfte zum größten Teil aufgewogen sein. Sonst erhalten wir einen phantastisch großen Helligkeitsabfall, welcher der Beobachtung total widerspricht.

Sollte nicht durch Strahlungsdruck die Gravitationswirkung in der Korona zum größten Teil aufgewogen sein?

§ 56. Wir haben gesehen, das die Korona in der Hauptsache gasförmig sein muß [1]). Nun hat P. Lebedew experimentell bewiesen, daß der Strahlungsdruck auch auf Gase wirkt [2]). Dieser Druck erwies sich als proportional dem Absorptionskoeffizienten des entsprechenden Gases, wie dies auch zu erwarten war.

L. Vegard berechnet den Lichtdruck der Sonne auf Kometenschweife, wobei er die Meßresultate von Lebedew benutzt. Er kommt zum Schluß, daß der Lichtdruck sehr viel kleiner sei als die Gravitationskraft [3]).

Dagegen findet Gouy, daß, wenn im Sonnenspektrum die dunkle Fraunhofersche *D*-Linie nicht existieren würde, der Strahlungsdruck auf ein Na-Molekül um mehr als 47 mal die Gravitationskraft übertreffen müßte [4]).

M. N. Saha glaubt, daß der Strahlungsdruck eine große Rolle in der Sonnenatmosphäre, bei den Protuberanzen und bei den Kometenschweifen spiele. Er meint aber dabei, daß nur die Quantentheorie das Zustandekommen des Strahlungsdrucks auf Gase erklären könne [5]).

Dieser Ansicht widerspricht jedoch Leigh Page, welcher zeigt, daß auch nach der klassischen Theorie der Strahlungsdruck der Sonne auf einen molekularen Resonator größer sein kann als ihre Gravitationskraft [6]). Der Strahlungsdruck auf ein einzelnes Elektron ist nach Leigh Page gleich $6\pi a^2 \frac{J}{c}$, wo a den Radius des Elektrons bedeutet, J die mittlere Intensität der Strahlung und c die Lichtgeschwindigkeit [7]).

---

[1]) Vgl. I. Teil, § 1.
[2]) Ann. d. Phys. (4) **32**, 411, 1910.
[3]) Ann. d. Phys. (4) **41**, vierte Fußnote zu S. 641, 1913.
[4]) C. R. **157**, 189, 1913.
[5]) Astrophys. Journ. **50**, 220—226, 1919.
[6]) Astrophys. Journ. **52**, 72, 1920.
[7]) Ebenda, S. 67.

S. A. Eddington weist darauf hin, daß, selbst wenn die ganze Photosphärenstrahlung von der äußeren Sonnenatmosphäre vollständig absorbiert wäre, der Strahlungsdruck auf letztere nur zwei Dyn betragen würde. Darum glaubt Eddington nicht, daß in der Sonnenatmosphäre und bei den Protuberanzen der Strahlungsdruck eine große Rolle spielen kann[1]).

Eine sehr ausführliche Untersuchung über die Rolle des Strahlungsdruckes in der Sonnenatmosphäre hat im vorigen Jahre E. A. Milne veröffentlicht[2]). Zu seiner Untersuchung wählte er eine imaginäre Chromosphäre, welche nur aus ionisiertem Calcium bestehend gedacht war.

Milne unterscheidet die Fälle einer „fully supported by Radiation Pressure" und einer „partially supported" Atmosphäre. Unter einer „fully supported" Atmosphäre versteht Milne eine solche, in deren äußerster Schicht der Strahlungsdruck die Gravitation genau aufwiegt; in den tieferen Schichten dagegen ist der Strahlungsdruck etwas schwächer als die Gravitation.

Bei einer „partially supported" Atmosphäre ist sogar in ihrer äußersten Schicht der Strahlungsdruck kleiner als die Gravitation.

Der Dichteabfall ist in beiden Fällen sehr verschieden, und Milne glaubt, daß die wirkliche Sonnenchromosphäre eine „fully supported" Atmosphäre sein müsse.

Auf das Ca^+-Atom wirkt nicht das ganze Sonnenspektrum, sondern nur ein kleiner Teil, welcher den Fraunhoferschen Linien *H* und *K* entspricht. Wir haben es also mit einem „selektiven" Strahlungsdruck zu tun, wobei letzterer um so geringer sein muß, je dunkler die erwähnten Fraunhoferschen Linien sind.

Sollte die Photosphärentemperatur steigen, so muß der selektive Strahlungsdruck größer werden als die Gravitation. Dadurch werden immer neue Ca^+-Atome emporgeschleudert; dann müssen aber die entsprechenden Fraunhoferschen Linien immer dunkler werden, und der selektive Strahlungsdruck immer kleiner, bis wieder eine „fully supported" Chromosphäre zustande kommt.

Gegen die Theorie von Milne macht J. Q. Stewart Einwände[3]), welche von Milne widerlegt werden[4]).

§ 57. Was mich anbetrifft, so ist mir unverständlich, wie man das Verhalten der Heliumlinien mit Milnes Theorie in Einklang bringen

[1]) Monthly Not. Roy. Astron. Soc. **80**, 723 f., 1920.
[2]) Ebenda **85**, 111—141, 1925.
[3]) Ebenda, S. 732—738, 1925.
[4]) Ebenda, S. 739—750, 1925.

kann. Die Heliumlinie D_3 (λ 5876,4) ist bis zu einer Höhe von 9000 km beobachtet worden[1]), also ungefähr bis zu einer gleichen Höhe wie die Linien des Wasserstoffs und des ionisierten Calciums. Man müßte daher annehmen, daß auch bei den Heliumatomen die Gravitationskraft durch den Strahlungsdruck aufgewogen sei.

Nun aber existiert unter den dunklen Fraunhoferschen Linien keine D_3-Linie. Der für das He-Atom in Betracht kommende schmale Abschnitt des Photosphärenspektrums ist somit unverdunkelt und der entsprechende selektive Strahlungsdruck zufällig gerade so groß, um die Gravitationswirkung genau (oder beinahe genau) aufzuwiegen.

Nehmen wir aber jetzt einen solchen Riesenstern, dessen effektive Temperatur gleich der effektiven Photosphärentemperatur und dessen Masse gleich groß oder nur etwas größer als die Sonnenmasse ist. Die Gravitationskraft an der Oberfläche eines solchen Riesensterns wird sehr viel kleiner sein als an der Sonnenoberfläche, während der Strahlungsdruck auf ein He-Atom derselbe bleibt. Mag z. B. die Gravitationskraft an der Sternoberfläche $^1/_{50}$ derjenigen an der Sonnenoberfläche ausmachen. Da an der Sonnenoberfläche die Gravitationskraft durch den Strahlungsdruck genau oder annähernd genau aufgewogen ist, muß an unserer Sternoberfläche der Strahlungsdruck auf ein He-Atom etwa 50 mal größer sein als die Gravitationskraft. Nach Milnes Theorie müßten dann die Heliumatome so lange emporgeschleudert werden, bis sich eine dunkle Fraunhofersche D_3-Linie bildet, deren Helligkeit gleich $^1/_{50}$ der Helligkeit des benachbarten unverdunkelten Spektralgebiets ist. Dadurch würde das Gleichgewicht zwischen Gravitation und Strahlungsdruck wiederhergestellt werden.

Wir müßten also erwarten, daß Riesensterne von ähnlicher effektiver Temperatur wie unsere Sonne dunkle (und zwar sehr dunkle) Fraunhofersche Heliumlinien zeigten. Dem widerspricht aber die Beobachtung, da Heliumlinien nur bei sehr heißen Sternen zu sehen sind, vor allem bei der B-Klasse; schon von der A_2-Klasse heißt es: „No helium lines are seen in this, or any following class“ [2]).

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei verschiedenen Koronalinien, denen keine dunklen Fraunhoferschen Linien zu entsprechen scheinen.

---

[1]) Giorgio Abetti, Memor. della Soc. Astron. Italiana (N. S.) **2**, No. 1, S. 13, 1921.

[2]) Henry Draper's Catalogue, S. 7 (Annals of the Astron. Observ. of Harvard College **99**, 1924).

§ 58. Beim „Meeting of the Roy. Astron. Soc." vom 12. Dezember 1924 erwiderte Milne auf eine Anfrage Jeans' folgendes: „... I admit that it is tempting to ascribe to the corona the same kind of equilibrium under radiation pressure as has been outlined for the Ca^+-Atoms; but I have refrained from making this speculation, in view of the unknown origin of the coronal lines" [1]).

Wenn Milne hier die Träger des Linienspektrums der Korona meint, so mag seine Ansicht, trotz der im vorigen Paragraphen erwähnten Schwierigkeit, vielleicht dennoch richtig sein. Aber das Linienspektrum spielt ja in der Korona bloß eine untergeordnete Rolle! Der größte Teil des Koronaspektrums ist kontinuierlich und hat, seinem Aussehen nach zu urteilen, nichts mit jenem kontinuierlichen Spektrum zu tun, welches sich bei Gasen an eine Seriengrenze anschließt. Nach Ludendorff stimmt das kontinuierliche Koronaspektrum mit dem Photosphärenspektrum überein (was die Energieverteilung anbetrifft). Der Träger eines solchen kontinuierlichen Koronaspektrums kann nur Elektronengas sein, oder (nach Ludendorff) ein elektrisch neutrales Gemisch von Elektronen und positiven Atomkernen; nur dann kann das Photosphärenlicht ohne Änderung seiner Qualität von der Korona reflektiert werden (wenn man den Comptoneffekt nicht in Betracht zieht). In solchem Falle kann aber von irgendwelchem selektiven Strahlungsdruck natürlich gar keine Rede sein!

Wir haben gesehen (§ 56), daß nach Leigh Page der Strahlungsdruck auf ein einzelnes Elektron (im Falle von parallel einfallendem Licht) gleich $6\pi a^2 \frac{J}{c}$ ist. Danach müßte dieser Strahlungsdruck an der Photosphärenoberfläche bedeutend weniger als $2 \cdot 10^{-24}$ Dyn betragen, während sich dort das Gewicht eines Elektrons auf mehr als $2 \cdot 10^{-23}$ Dyn beläuft. Somit kann der Strahlungsdruck nur viel weniger als 10 Proz. der Gravitation aufwiegen.

Die Masse eines Protons ist 1845,58 mal größer (vgl. § 40), der Radius aber ebensoviel mal kleiner als bei einem Elektron. Dann muß der Strahlungsdruck neben der Gravitationskraft verschwindend klein sein.

Auch im Falle eines elektrisch neutralen Gemisches von Protonen und Elektronen (wo das Gewicht der letzteren nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtgewichts bildet) kann die Rolle des Strahlungsdrucks neben der Gravitation nur sehr gering sein.

[1]) Observatory, Nr. 608, S. 7, 1925.

Man könnte freilich dagegen einwenden, daß die klassische Theorie (auf Grund welcher Leigh Page seine Formel abgeleitet hat) in diesen Fragen vielleicht nicht angewandt werden dürfe.

Nun hat Martin C. Johnson ganz vor kurzem den Strahlungsdruck eines außerordentlich heißen Sterns (effektive Temperatur = 40000°) auf ein freies Elektron berechnet, wobei er sich nur auf experimentelle Daten stützt. Es erweist sich, daß der Strahlungsdruck eine Beschleunigung von nur 66 cm . sec^{-2} hervorrufen kann[1]). Dann kann im Falle unserer Sonne (effektive Temperatur unter 6000° und Anziehungsbeschleunigung über 25000 cm . sec^{-2}) der Strahlungsdruck auf ein Elektron neben der Gravitation natürlich nur eine ganz unmerkliche Rolle spielen.

Über die Sonnenfinsternis vom 24. Januar 1925.

§ 59. Wir haben oben einen Artikel erwähnt (§ 53), wo die Koronabeobachtungen vom 24. Januar 1925 von Pettit und Nicholson beschrieben sind. In demselben Artikel heißt es noch, daß bei der Korona 77,6 Proz. der gesamten Strahlungsenergie auf das Spektralgebiet zwischen 0,3 und 1,3 μ falle und 22,4 Proz. auf dasjenige zwischen 1,3 und 5,5 μ. Bei der Photosphäre dagegen betragen die entsprechenden Zahlen 71,4 Proz. und 28,6 Proz. Somit ist nach Pettit und Nicholson die Korona relativ reicher an kurzwelligen Strahlen als die Photosphäre.

Überraschenderweise kommen H. T. Stetson und W. W. Coblentz auf Grund ihrer Beobachtungen bei derselben Sonnenfinsternis zum entgegengesetzten Resultat: sie finden einen relativ großen Reichtum der Korona an langwelligen Strahlen und schätzen ihre Temperatur auf nur etwa 3000° C[2]).

Ich habe nach der Planckschen Formel berechnet, daß bei 3000° C (= 3273° abs.) das Verhältnis der strahlenden Energie zwischen 0,3 und 1,3 μ zu derjenigen zwischen 1,3 und 5,5 μ gleich etwa 1,17 ist. Nach Pettit und Nicholson ist bei der Koronastrahlung dasselbe Verhältnis gleich 77,6 : 22,4 = etwa 3,46.

Legen wir beiden Zahlen das gleiche „Gewicht" bei (und ich sehe vorläufig keinen Grund, weshalb man der einen Beobachtung mehr trauen sollte als der anderen), so erhalten wir als Mittelwert 2,315. Für die Photosphäre ist dasselbe Verhältnis nur um etwas größer, nämlich 71,4 : 28,6 = etwa 2,496.

---

[1]) Monthly Not. Roy. Astron. Soc. **85**, 816, 1925.
[2]) Astrophys. Journ. **62**, 128—138, 1925.

Somit unterscheidet sich die Energieverteilung im Koronaspektrum nur wenig von derjenigen im Photosphärenspektrum. Für die Realität des kleinen Unterschieds kann man aber unter den gegebenen Bedingungen natürlich nicht einstehen.

Jedenfalls darf man vorläufig noch nicht behaupten, daß Ludendorffs Beobachtungen vom 10. September 1923 durch die obenerwähnten Beobachtungen vom 24. Januar 1925 widerlegt seien.

Dorpat, 16. Dezember 1925.

Anmerkung bei der Korrektur. — Unterdessen ist mir der ausführliche Bericht von F. Pettit und S. B. Nicholson über die Sonnenfinsternis vom 24. Januar 1925 zugänglich geworden. Ich ersehe daraus, daß diese Forscher die große Diskrepanz zwischen ihren eigenen Messungen und denjenigen von Stetson und Coblenz auch selber in einer Anmerkung erwähnt haben[1]).

[1]) Astrophys. Journ. **62**, 225, 1925.

Über die Lichtzerstreuung im Auge.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1925.)

In der folgenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, die Zerstreuung des Lichtes im Auge zu messen. Die Beobachtungsergebnisse, die diese Methode liefert, werden durch einige theoretische Betrachtungen erläutert.

Experimenteller Teil. Wenn man auf ein leuchtendes Objekt blickt, welches gegen einen genügend dunklen Hintergrund gelagert ist, so erhält man immer einen Lichthof, der die Lichtquelle umgibt und die Winkelgröße von einigen Bogengraden hat. Verdeckt man aber die Lichtquelle durch eine Blende, die dem Auge viel näher ist als die Lichtquelle, so verschwindet auch die Erhellung des Feldes in der Nähe der Lichtquelle. Das deutet darauf, daß die beschriebene Erscheinung nicht durch die Zerstreuung von Licht in der Luft, sondern in dem Auge selbst hervorgerufen ist. Diese Erscheinung ist theoretisch kaum betrachtet worden. Spärliche, über diese Frage vorliegende Arbeiten erstreben nur praktische Ziele der Lichttechnik. Aus solchen Arbeiten seien die letzterschienenen von M. Luckiesch, A. H. Taylor und L. L. Holladay[1]) und von R. Weigel[2]) genannt.

Die nähere Erforschung dieser Lichtzerstreuung ist dadurch sehr erschwert, daß alle üblichen Methoden zur Messung der Helligkeitsverteilung im Lichthofe hier nicht angewendet werden können. Es wurde deshalb zur Ermittlung der Helligkeit des Lichthofes in unserem Falle folgendermaßen verfahren. Das zu untersuchende Auge wurde in einer konstanten Entfernung (50 cm) vor einen undurchsichtigen Schirm (*S*, Fig. 1) gehalten. Im Schirm war eine Öffnung, die durch Einstellen von Blenden geändert werden konnte. Alle verwendeten Blenden hatten eine quadratische Öffnung, deren Seite sich für das 50 cm entfernte Auge, die Winkelgröße von 1,15° für die größte bis 0,0115° für die kleinste der

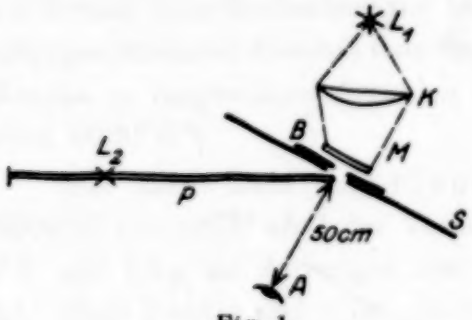


Fig. 1.

A Auge, *B* Blende, L_1 Bogenlampe, L_2 Glühlampe, *K* Kondensor, *M* Mattes Glas, *P* Photometerbank.

[1]) Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 311, 1925.

[2]) ZS. f. techn. Phys. **10**, 504, 1925. In dieser Arbeit ist weitere Literatur angezeigt.

verwendeten Blenden, änderte. Die Öffnung wurde von hinten durch ein mattes Glas verschlossen, welches von einer starken Bogenlampe beleuchtet war. In den Strahlengang wurden ein Kondensor und bei einigen Messungen Rauchgläser eingeschaltet. Die Oberflächenhelligkeit des durch die Blende gesehenen matten Glases wurde bei den Messungen von 860 Millilambert bis 7 Millilambert geändert. Diese Helligkeit wurde mit Hilfe eines Weberschen Photometers ermittelt.

Beim Blick auf die leuchtende Öffnung im Schirm konnte man verhältnismäßig sehr bequem den Lichthof beobachten.

Um die Helligkeitsverteilung im Lichthofe zu messen, waren auf dem dunkelgrau getönten Schirme schwarze Kreise aufgetragen[1]), die numeriert waren und bestimmte Winkelentfernungen von dem Zentrum der Blendenöffnung hatten. Das Reflexionsvermögen des Schirmes war gleich 0,04 und das der Kreise etwa 0,005.

Der Schirm konnte durch eine kleine Glühlampe von 2 HK, welche auf einer entsprechend aufgestellten Photometerbank verschoben werden konnte, beleuchtet werden. Die Messung führte ich in folgender Weise aus. Jeder Kreis wurde längere Zeit (> 60 sec.) fixiert, bis volle Adaptation des Auges eintrat. Dabei fiel die Abbildung des Kreises immer auf dieselbe Stelle der Netzhaut, also müßten Fehler, welche durch verschiedene Empfindlichkeit verschiedener Teile der Netzhaut verursacht werden konnten, ausgeschlossen sein. Die Oberflächenhelligkeit des Schirmes wurde durch Verschieben der Glühlampe so lange geändert, bis der betreffende Kreis teils schon durch den Lichthof verdeckt und seine Seite (die der Öffnung näher liegt) unsichtbar wurde. Obwohl der Durchmesser jedes Kreises eine Winkelgröße von $0{,}3^0$ hatte, so war es doch bisweilen sehr schwer, eine genaue Einstellung auszuführen. Diese sowie auch einige andere Schwierigkeiten machen leider den Beobachtungsfehler sehr groß (etwa 30 Proz.).

Nimmt man an, daß die Empfindlichkeit des Auges in unserem Falle konstant bleibt, so muß die Helligkeit des Lichthofes der Helligkeit h des Schirmes proportional sein. Diese letzte Helligkeit kann aber leicht nach bekannten Formeln der Photometrie ermittelt werden.

Also können auch die relativen Werte der Helligkeit des Lichthofes erhalten werden. Wie die Messungen von Nutting[2]) zeigen, verringert sich aber die Empfindlichkeit des Auges bei kleinen Helligkeiten beträchtlich.

[1]) In horizontaler und vertikaler Richtung.

[2]) P. G. Nutting, Trans. Inst. Electr. Engin. **8**, 1920; Journ. Frankl. Inst. **183**, 287, 1917.

Deshalb müssen die relativen Helligkeiten des Lichthofes bei größeren Entfernungen von der Öffnung größer ausfallen, als es wirklich der Fall ist.

Im weiteren werden immer nur die Werte von h [in mL^1)] angegeben.

Da die Messungen gewisse Übung brauchen und auf die Augen sehr ermüdend wirken, so konnte ich bisweilen nur meine eigenen Augen untersuchen, die in anderen Hinsichten keinen ausgeprägten Unterschied vom Normalauge aufweisen.

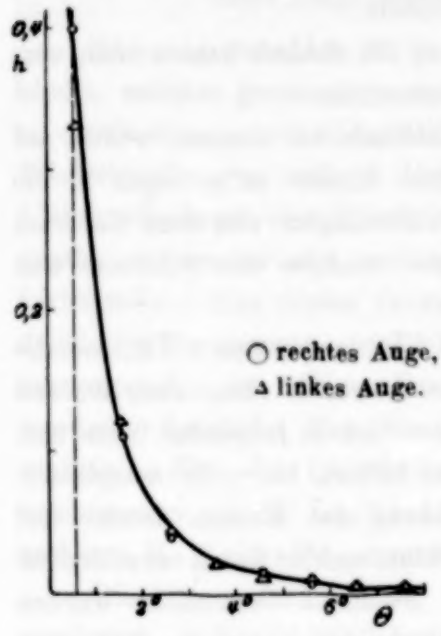


Fig. 2.

Folgende Tabellen (S. 780) geben die erhaltenen Werte von h, H_0 bedeutet die Helligkeit der Öffnung und S seine Fläche. Θ ist der Winkelabstand des betreffenden Teiles des Lichthofes vom Zentrum der Blendenöffnung; der Pfeil bei h gibt die Richtung an, in welcher der Helligkeitsgradient gemessen wurde.

Wie die aufgeführten Werte von h zeigen, haben wir in den untersuchten Fällen immer einen sehr großen Gradienten der Helligkeit des Lichthofes bei wachsendem Θ. Ändert sich der Wert von H_0, so ändert sich annähernd proportional auch h, besonders in Fällen, wenn H_0 genügend groß ist. Dies ist für den Fall $\Theta = 0{,}6^0$ und $S = 1{,}3\,\text{Grad}^2$ in Fig. 3 veranschaulicht. Die Werte von H_0 und h sind aus den Tabellen 1 bis 4 genommen. Die lineare Abhängigkeit zwischen h und H_0 deutet darauf, daß die Helligkeit des Lichthofes immer annähernd proportional der Helligkeit des Schirmes h ist, was unsere frühere Annahme bestätigt.

Um die Meßmethode, die hier angewendet wurde, besser zu erläutern, gestatte ich es mir, hier auf eine Analogie der Lichtzerstreuung im Auge, nämlich die Lichthofbildung bei der Photographie zurückzugreifen. Bekanntlich entstehen bei der Photographie leuchtender Gegenstände Lichthöfe, die die Abbildungen dieser Gegenstände umgeben. Fig. 4 gibt die Photographie des bei der Messung gebrauchten Schirmes, mit leuchtender Öffnung in der Mitte, wieder. Der photographisch erhaltene Lichthof ist sehr ähnlich demjenigen, welcher subjektiv im Auge wahrgenommen wird.

---

[1]) Millilambert.

Der in Fig. 4 vorgeführte Lichthof würde dabei dem Falle $H_0 = 700$ mL und $h = 0{,}01$ mL entsprechen. Für die Ausführung der entsprechenden Photographie bin ich Herrn W. A. Smirnoff sehr dankbar.

Theoretischer Teil. Die Lichtzerstreuung im Auge, welche die beschriebene Erscheinung bedingt, kann in allen Teilen des Auges, durch welche die Lichtstrahlen sich fortpflanzen, entstehen. Doch muß immer die stärkste Lichtzerstreuung in der Netzhaut selbst und in Blutgefäßen,

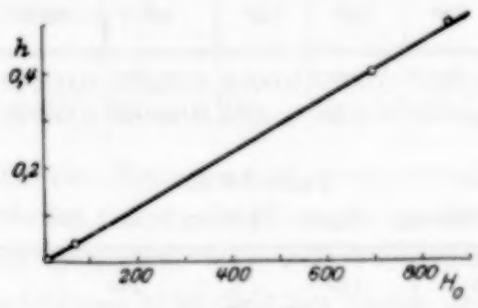


Fig. 3.

Fig. 4.

die der Netzhaut nahe liegen und entoptisch wahrgenommen werden können, stattfinden. Nimmt man annähernd an, daß die beleuchtete Fläche in allen Schichten der Netzhaut konstant ist, so muß sich die Intensität des gestreuten Lichtes und also die Helligkeit des Lichthofes erstens durch Entfernungsänderung von der lichtzerstreuenden Stelle der Netzhaut, und zweitens durch Absorption bei wachsendem Θ ändern. Einfache Betrachtungen führen dann zu folgendem Ausdruck [1]):

$$h = a \int_{f=-f_2}^{f=+f_1} \int_{\varphi=-\frac{a}{2}}^{\varphi=+\frac{a}{2}} \int_{\psi=-\frac{a}{2}}^{\psi=+\frac{a}{2}} \frac{e^{-k\sqrt{l^2(\Theta+\varphi)^2 + l^2\psi^2 + f^2}}}{l^2(\Theta+\varphi)^2 + l^2\psi^2 + f^2} \cdot df\, d\varphi\, d\psi,$$

[1]) Für ein quadratisches leuchtendes Objekt; Richtung für Θ normal zur Quadratseite, was dem hier betrachteten Falle entspricht.

Tabelle 1.

I. Messung: $H_0 = 860$ mL; $S = 1{,}3$ Grad²; rechtes Auge.

$\sigma =$	0,6°	1,6°	2,6°	3,6°	4,6°	5,6°	6,6°	7,6°
$h_{\downarrow}$	0,5	0,016	0,010	0,0031	0,0014	0,00078	0,00058	0,00040

Tabelle 2.

II. Messung (Fig. 2): $H_0 = 700$ mL; $S = 1{,}3$ Grad².

$\sigma =$	0,6°	1,6°	2,6°	3,6°	4,6°	5,6°	6,6°	7,6°	
$h_{\rightarrow}$ . .	0,40	0,011	0,0037	0,0020	0,0015	0,00057	0,00045	0,00036	Rechtes A.
$h_{\rightarrow}$ . .	0,33	0,012	0,0043	0,0024	0,0010	0,00060	0,00048	0,00044	Linkes A.

Tabelle 3.

II. Messung: $H_0 = 70$ mL; $S = 1{,}3$ Grad².

$\sigma =$	0,6°	1,6°	2,6°	3,6°	
$h_{\rightarrow}$ . . .	0,040	0,0015	0,00082	0,00040	Rechtes A.
$h_{\rightarrow}$ . . .	0,028	0,0015	0,00079	0,00042	Linkes A.

Tabelle 4.

II. Messung: $H_0 = 7$ mL; $S = 1{,}3$ Grad²; rechtes Auge.

$\sigma =$	0,6°	1,6°	2,6°	3,6°
$h_{\rightarrow}$	0,0042	0,00046	0,00011	0,00004

Tabelle 5.

III. Messung: $H_0 = 700$ mL; rechtes Auge.

$\sigma =$	0,6°	1,6°	2,6°	3,6°	
$h_{\rightarrow}$	0,0033	0,00066	0,00028	0,00018	$S = 0{,}13$ Grad²
$h_{\rightarrow}$	0,00071	0,00037	0,00020	—	$S = 0{,}013$ Grad²

hier bedeuten f_1 bzw. f_2 die Dicken der lichtstreuenden Schichten in der Richtung der Lichtstrahlen von der lichtempfindlichen Schicht gemessen, α die Winkelgröße der Seite des leuchtenden Quadrats und l die Länge, die auf der Netzhaut einer Winkelgröße von 1° entspricht; a und k sind Konstanten. Es wird dabei angenommen, daß die Zerstreuungsfähigkeit für alle Richtungen und die Absorptionsfähigkeit für alle Schichten konstant sind. Die Netzhaut wird in parallele flache Schichten zerlegt gedacht.

Falls das leuchtende Quadrat klein ist und wenn man annimmt, daß die Lichtzerstreuung hauptsächlich durch die Blutgefäße, die entoptisch

wahrgenommen werden können, verursacht wird, so erhält man in grober Annäherung ohne Rücksicht auf die Absorption folgenden Ausdruck:

$$h = a \cdot \frac{1}{l^2 \Theta^2 + f^2}.$$

f kann aus Parallaxenverschiebungen der Purkinjeschen Aderfigur zu 0,25 mm bestimmt werden [1]); l hat für ein normales Auge den Wert von etwa 0,37 mm/Grad.

Demnach bekommen wir:

$$h = \frac{a}{0{,}37^2 \cdot \Theta^2 + 0{,}25^2} = \frac{a}{0{,}137\,\Theta^2 + 0{,}063}.$$

Der Wert von a ist der Helligkeit H_0 proportional. Alle angeführten Betrachtungen sind nur dann gültig, wenn der Lichthof genügend hell ist, also wenn seine Helligkeit nach dem Vorhergesagten h proportional ist. Unsern Betrachtungen entspricht am besten der Fall $H_0 = 700$ mL und $S = 0{,}13$ Grad², welcher in Tabelle 5 gegeben ist. Nimmt man für a den Wert 0,0003 an, so bekommt man wirklich eine annähernde Übereinstimmung mit der letzten der erhaltenen Formeln, wie es die Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6.

$H_0 = 700$ mL; $S = 0{,}13$ Grad²; $a = 0{,}0003$.

$\Theta =$	0,6°	1,6°	2,6°	3,6°
h beob.	0,0033	0,00066	0,00028	0,00018
h ber.	0,0027	0,00072	0,00030	0,00016
Differenz	+ 0,0005	— 0,00006	— 0,00002	+ 0,00002

Die gute Übereinstimmung, die wir hier haben, deutet darauf, daß die Verhältnisse, die betrachtet sind, wirklich eine bedeutende Rolle spielen. Doch kann man wegen der großen Unsicherheit des Experiments daraus noch keine endgültigen Schlüsse ziehen.

Es sei hier noch erwähnt, daß der Helligkeitsgradient nicht immer gleichmäßig ist. So kann man in einigen Fällen sekundäre Minima und Maxima in Gestalt von relativ dunkleren und helleren Ringen, die schwach farbig sind, wahrnehmen. Hat dabei das leuchtende Objekt die Winkelgröße von einigen Minuten, so sind einzelne farbige Strahlen zu bemerken, die von der Diffraktion herrühren könnten.

[1]) Näheres vgl. Helmholtz, Handb. d. physiol. Optik, 3. Aufl., 1911.

Um die Ungleichmäßigkeit des Helligkeitsgradienten zu veranschaulichen, seien die angenäherten Werte von:

$$\frac{dh}{d\Theta \cdot h}$$

gegeben. Diese Werte können aus der folgenden annähernden Gleichung:

$$\frac{dh}{d\Theta \cdot h} = \frac{h_{n+1} - h_n}{(\Theta_{n+1} - \Theta_n)} \cdot \frac{2}{h_{n+1} + h_n}$$

und

$$\Theta = \frac{\Theta_{n+1} + \Theta_n}{2}$$

erhalten werden.

Die Indizes bezeichnen hier die Nummern der Messung, wobei diese Nummer mit wachsendem Θ wächst. Die folgende Tabelle 7 gibt die Mittelwerte, welche nach den Tabellen 1 und 2 berechnet sind.

Tabelle 7. (Fig. 5.)

$\Theta =$	1,1°	2,1°	3,1°	4,1°	5,1°	6,1°	7,1°
$\frac{dh}{d\Theta \cdot h}$	1,87	0,80	0,74	0,61	**0,66**	0,25	0,21

Die Zahlen dieser Tabelle deuten darauf, daß hier ein relativ heller Kreis mit dem Winkelhalbmesser von etwa 5° in Erscheinung tritt.

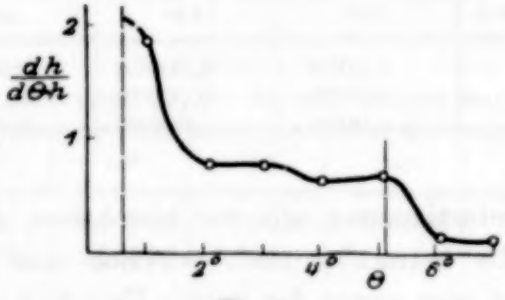


Fig. 5.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. N. E. Uspenski, dem Direktor des Physikalischen Instituts der Moskauer Technischen Hochschule, in welchem diese Arbeit ausgeführt ist, meinen besten Dank aussprechen.

Moskau, Physikalisches Institut d. Techn. Hochsch., Dezember 1925.

Zur Frage nach der photoelektrischen Ermüdung.

Von A. Predwoditelew und A. Witt in Moskau.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1925.)

1. Es wird ein Zusammenhang angegeben zwischen der Ausbeute des Lichtes bei photoelektrischer Ermüdung und der Menge des vom Metall adsorbierten Gases.
2. Auf Grund dieses Zusammenhangs wird festgestellt, daß die Differentialgleichung der Kinetik der Adsorption (für Zn, Sb) die folgende Form hat: $\frac{dC}{dt} = (C_\infty - C)^2 q$.
3. Der Adsorptionskoeffizient (für Zn, Sb) wird von der Bearbeitung des Metalls nicht beeinflußt.

Zu der von A. Stoletow [1]) zuerst bemerkten Erscheinung der photoelektrischen Ermüdung gibt es eine reichhaltige Literatur. Trotzdem sind die vielfachen Versuche, sie zu erklären, bis jetzt noch kaum als abgeschlossen anzusehen. Die möglichen Ursachen, welche nach Hallwachs [2]) die Ermüdung erklären können, sind folgende:

1. direkte Einwirkung des Lichtes,
2. Oxydation der Oberfläche oder chemische Einwirkungen des umgebenden Gases auf das photoaktive Metall,
3. Entstehen elektrischer Doppelschichten,
4. mit der Zeit sich bildende Veränderung des Politurzustands des Metalls,
5. Ad- und Absorption von Gasmolekeln und Gasionen.

Die in den vier ersten Punkten angegebenen Ursachen sind hinlänglich aufgeklärt; zwar begleiten sie in manchen Fällen die Ermüdungserscheinungen, können aber durchaus nicht zu ihrer Erklärung herangezogen werden.

Es scheint die im letzten (fünften) Punkte angegebene Ursache die einzige zu sein, welche die ganze Mannigfaltigkeit der Ermüdungserscheinungen zu erklären imstande ist.

Hinsichtlich des Mechanismus dieses Prozesses sind die Meinungen verschieden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, auf einen derartigen möglichen Mechanismus hinzuweisen.

§ 1. Experimentell ist festgestellt, daß die Anzahl der Photoelektronen der absorbierten Energie proportional ist.

Wenn man die Energie, welche in lebendige Kraft des Elektrons verwandelt wird, berechnet und sie mit der absorbierten Energie ver-

[1]) A. Stoletow, Journ. d. phys. 9, 468, 1890.
[2]) W. Hallwachs, Handb. d. Radiologie (Marx) 3. Bd., S. 399.

gleicht, so sieht man, daß die Ausbeute sehr gering ist. Folglich wird der größte Teil der absorbierten Energie nicht zum Auflösen der Elektronen, sondern zur Vermehrung der mittleren Energie des Resonators verbraucht. Das ist die natürlichste Annahme, die man unter diesen Verhältnissen machen kann.

Nehmen wir ferner an, daß nur die äußerste Schicht des Metalls photoaktiv ist. Dabei verändert sich in dieser Schicht das mittlere Urbild des Resonators entsprechend der Menge des adsorbierten Gases, mit anderen Worten, wir nehmen an, daß infolge der Absorption die Sache sich so abspielt, als ob eine neue homogene Substanz mit einem neuen mittleren Urbild des Resonators und anderen photoelektrischen Eigenschaften gebildet würde.

Diese Annahme ist für die weiter unten ausgeführte Berechnung belanglos, sie wurde bloß aufgestellt, um den Formeln eine einfachere Gestalt zu geben, die aber vollständig genügt, die Theorie mit dem Experiment zu vergleichen.

Also handelt es sich um eine photoelektrische Schicht, die sich an der Metalloberfläche infolge der Gasadsorption gebildet hat.

Absorbiert diese Schicht die Energie NkE, wo E die Intensität des einfallenden Lichtes, k den Absorptionskoeffizienten und N die Anzahl der Molekeln bedeutet, so müssen wir, um die Photostromstärke zu berechnen, von diesem Energiewerte denjenigen Teil der Energie subtrahieren, der die mittlere Energie des Resonators vermehrt, d. h. den Wert $N\frac{dU}{dT}dT$ (U bedeutet die mittlere Energie des Resonators). Folglich läßt sich die Ausbeute des Lichtes pro Molekül in folgender Weise ausdrücken:

$$k_1 E - \frac{dU}{dT}dT = F,$$

oder, wenn wir $\frac{1}{\alpha}\frac{dU}{dT}$ mit c_v bezeichnen:

$$F = kE - c_v \alpha\, dT, \tag{1}$$

wo α die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Nehmen wir weiter an:

$$kE = \alpha\, dT$$

(es soll mit anderen Worten für den Fall $c_v = 1$ die Ausbeute gleich Null werden), so nimmt unter dieser Beschränkung Gleichung (1) die folgende Gestalt an:

$$F = kE(1 - c_v). \tag{2}$$

Eine allgemeinere Überlegung über den Zusammenhang zwischen kE und $\alpha\, dT$ führt nicht zu einer wesentlichen Änderung der Gleichung (2).

Setzt man nämlich $kE = \beta\alpha dT$, wo β ein Proportionalitätsfaktor ist, so erhält die Gleichung (2) die Gestalt:

$$F = kE(1 - \beta c_v).$$

Jedoch zeigt die Berechnung, daß es überflüssig ist, dem Faktor β irgend einen anderen Wert außer $\beta = 1$ beizulegen.

§ 2. In seiner Arbeit „Zur Theorie des Abklingens der Fluoreszenz“ [1]) gab A. Predwoditelew der mittleren Energie des Resonators den folgenden Ausdruck, der formell mit dem von M. Planck gegebenen übereinstimmt:

$$U = \frac{a}{e^{\frac{a}{\varrho T}} - 1}. \tag{3}$$

Hier ist $a = \frac{\pi c^2 A}{\varrho}$, dabei bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit, A das Produkt der rotierenden Masse mit dem Umdrehungshalbmesser und endlich ϱ eine gewisse Funktion der Dichtigkeitsverteilung der Resonatoren.

Der Ausdruck (3) liefert sofort den Wert von c_v in (2), nämlich:

$$\frac{dU}{dT} = \alpha\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left[e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right]^2},$$

wo $\Theta = \frac{a}{\alpha}$ ist; folglich:

$$c_v = \frac{1}{\alpha}\frac{dU}{dT} = \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left[e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right]^2}, \tag{4}$$

oder durch ϱ ausgedrückt:

$$c_v = \left[\frac{b}{\varrho}\right]^2 \frac{e^{\frac{b}{\varrho}}}{\left(e^{\frac{b}{\varrho}} - 1\right)^2},$$

wobei b die Größe $\frac{\pi e^2 A}{\alpha T}$ bedeutet.

Indem man diese Gleichung in die Formel (2) einsetzt, erhält man für die mittlere Ausbeute die folgende Gestalt:

$$F = kE\left\{1 - \left(\frac{b}{\varrho}\right)^2 \frac{e^{\frac{b}{\varrho}}}{\left[e^{\frac{\Theta}{\varrho}} - 1\right]^2}\right\}. \tag{5}$$

[1]) A. Predwoditelew, ZS. f. Phys. **32**, 861, 1925.

Der photoelektrische Strom J ist dieser Größe proportional und das Gesetz, das die Stromstärke bestimmt, kann endgültig in folgender Form ausgedrückt werden:

$$J = \beta E \left\{ 1 - \left(\frac{b}{\varrho}\right)^2 \frac{e^{\frac{b}{\varrho}}}{\left[e^{\frac{b}{\varrho}} - 1\right]^2} \right\}. \tag{6}$$

§ 3. In Ausdruck (6) ist ϱ eine Funktion der Dichtigkeitsverteilung der Resonatoren; ϱ ist in erster Annäherung der Konzentration des adsorbierten Gases proportional, wie es in den Arbeiten von A. Predwoditelew „Über die spezifische Wärme der Wasserstoffmolekel“ [1]) und „Zur Theorie des Abklingens der Fluoreszenz“ [2]) gezeigt wurde. Demgemäß bestimmt der zeitliche Verlauf der Adsorption den des Photostromes.

Das ganze experimentelle Material über die Kinetik der Adsorption zerfällt in drei Gruppen. Die erste Gruppe umfaßt die monomolekularen Reaktionen, die zweite die bimolekularen, und endlich faßt die dritte Gruppe diejenigen Reaktionen, deren Geschwindigkeit durch ein Polynom zweiten Grades der Konzentration dargestellt werden kann, zusammen.

Es soll bemerkt werden, daß in den allermeisten Fällen keiner von den drei oben angegebenen Prozessen als eine Annäherung der anderen angesehen werden darf.

Nimmt man an, daß in unseren Versuchen die Adsorption bimolekular verläuft, d. h. entsprechend der Gleichung:

$$\frac{dC}{dt} = q\,(C_\infty - C)^2, \tag{7}$$

so erhält man nach Integration für C den folgenden Ausdruck:

$$C = \frac{C_\infty t + C_0 \gamma}{t + \gamma}, \tag{8}$$

wo C_∞ die Adsorptionskapazität, C_0 die anfängliche Konzentration des adsorbierten Gases und endlich $\gamma = \dfrac{1}{(C_\infty - C_0)q}$ ist, wo durch q der Adsorptionskoeffizient bezeichnet ist.

§ 4. An Hand der Gleichungen (6) und (8) kann man die Literaturangaben, welche diese Frage berühren, zu deuten versuchen.

Freilich sind diese Angaben noch bei weitem nicht genügend, um von einer möglichen Brauchbarkeit der besprochenen Theorie zu reden;

[1]) A. Predwoditelew, ZS. f. Phys. **34**, 178, 1925.
[2]) l. c.

es bedarf durchaus noch eines systematischen Materials, um die Behauptung zu gestatten, daß diejenigen Konstanten, die unveränderlich sein sollen (Adsorptionskoeffizienten), auch tatsächlich diese Eigenschaft zeigen. Die Größen C_∞ und C_0 können variieren, da die Adsorptionskapazität

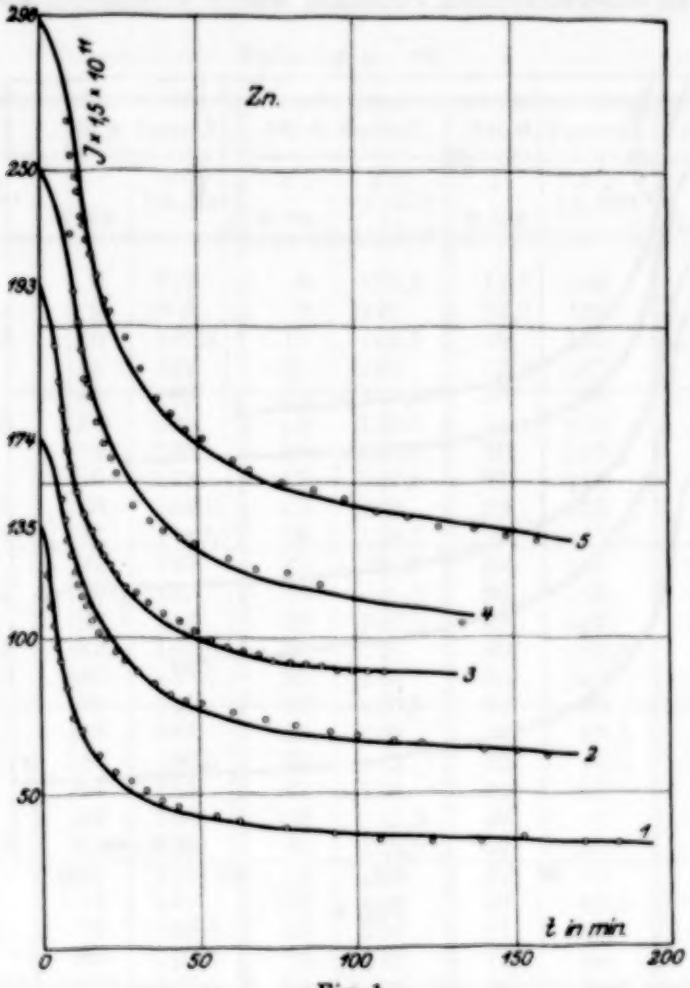


Fig. 1.

und die anfängliche Konzentration des adsorbierten Gases von der Bearbeitung der Metalloberfläche abhängen.

Behufs Ansammlung eines solchen Materials wurde Zink und Antimon untersucht.

§ 5. Die Messungsmethode war im wesentlichen die gewöhnliche: ein Kondensator nach Stoletow, dessen eine Scheibe durch die betreffende Substanz ersetzt war, wurde ins Vakuum gebracht (10^{-5} mm).

Der Strom wurde nach der Bronsonmethode mit einem Quadrantenelektrometer mit der Empfindlichkeit 1100 Sek./Volt bei einem Skalenabstand von 1,5 m gemessen.

Ein Zubehör von Kohlenwiderständen von 10^6 bis 10^{10} Ω, die nach der Methode von Andrejew und Landsberg[1]) konstruiert waren, lieferte den nötigen Widerstand (10^8 Ω).

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Eine kleine Scheibe der zu untersuchenden Substanz wurde vermittelst eines frischen

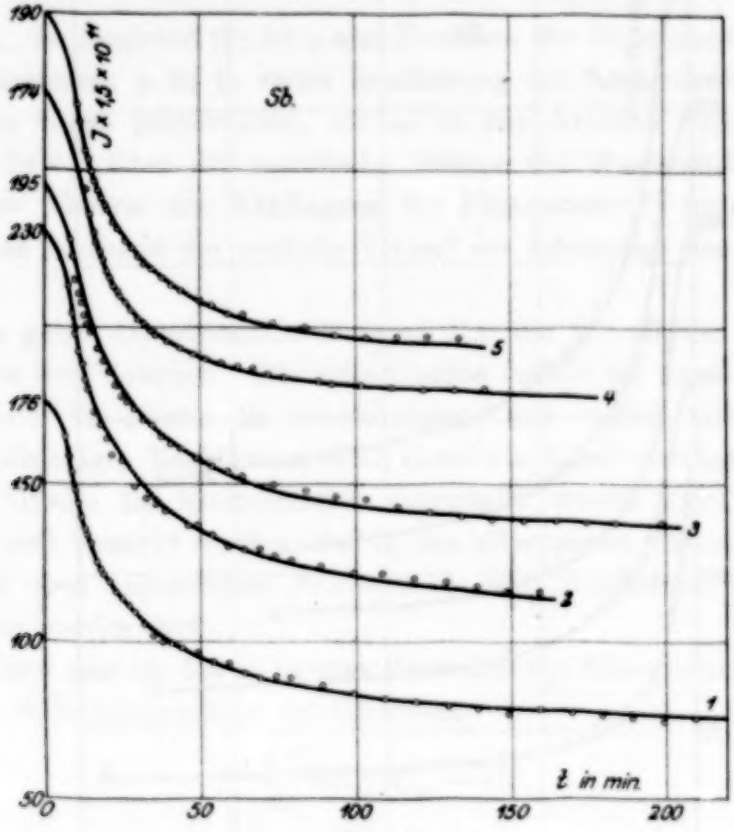


Fig. 2.

Schmirgelpapiers sorgfältig gereinigt und dann rasch ins Vakuum gebracht. Nach Ablauf von 6 bis 7 Minuten, als das Evakuieren unter den gegebenen Verhältnissen den Höhepunkt erreicht hatte, wurde die Scheibe mit einer Quarzbogenlampe von Heraeus belichtet. Innerhalb der ersten halben Stunde wurden die Angaben des Elektrometers jede Minute notiert. Die Resultate der direkten Messungen sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben. Fig. 1 und 2 veranschaulichen, inwiefern die Theorie mit dem Experiment übereinstimmt. Die theoretischen Resultate sind durch die ausgezogenen Kurven dargestellt, mit Kreischen sind die Versuchsergebnisse bezeichnet.

[1]) N. Andrejew und G. Landsberg, ZS. Russ. Phys. Ges. 1914.

In Tabelle 3 sind die Werte von C_∞, C_0 und q entsprechend der Formel (8) für verschieden bearbeitete Metallscheiben angegeben.

Diese letztere Tabelle zeigt, daß sowohl für Zink als auch für Antimon der Adsorptionskoeffizient bis zu 3 Proz. konstant bleibt.

Tabelle 1. Sb.

Nr. d. Kurve 1		Nr. d. Kurve 2		Nr. d. Kurve 3		Nr. d. Kurve 4		Nr. d. Kurve 5	
t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$
7	165	8	213	8	177,5	13,5	144	10,5	161,5
8	159	9	204	9	172	14,5	136	11,5	155
9	153,5	10	197,5	10	164,5	16	130	13	146,5
10	148	11	192	11	160	17	127	14	143,5
11	144	12	188	12	157,5	18	124	15	139,5
12	139,5	13	183	13	153,5	19	121	16	136,5
13	136	14	180	14	150,5	20	118	17	133,5
14	134	16	173	15	148,5	21	116	18	131
15	131,5	18	168,5	17	143	22	113	19	129
17	125,5	20	164,5	19	139,5	23	111,5	20	127
18	123	22	159	21	135,5	24	110	22	123
19	121,5	25	157	23	131,5	26	108	24	121
21	119	29	149	25	127,5	28	105	26	117
23	115,5	33	145,5	27	126	30	102,5	28	115
25	113,5	36	143,5	29	124	32	101	30	112,5
27	111,5	39	141	32	120,5	34	99	32	110
29	109,5	46	137	35	119	36	97,5	35	109
32	105,5	49	136,5	38	115	40	95,5	38	106
35	102	54	133	41	113	44	93	41	103,5
38	100	59	130	44	111,5	48	92	44	101,5
41	99,5	64	129	49	108,5	52	90	49	98,5
44	98	69	129	54	106	57	89	54	97
49	96	74	127	59	104	62	87,5	59	94,5
54	93	79	125,5	64	103	67	87	64	94
59	93	89	123,5	74	100	72	85	74	91,5
64	90	99	122	84	98	77	84,5	84	90
69	88	109	121,5	94	96	88	83	94	87,5
74	89	119	120	104	95	92	82	104	87
79	88,5	129	119	114	93	102	81	114	87,5
89	86	139	117,5	124	91	112	80,5	124	87,5
99	83	149	116	134	89,5	122	80	134	87,5
109	81,5	159	115,5	144	89	132	80	—	—
119	80,5	—	—	154	88,5	142	80	—	—
129	79	—	—	164	88	—	—	—	—
139	78	—	—	174	87,5	—	—	—	—
149	77	—	—	184	88	—	—	—	—
159	78	—	—	194	88,5	—	—	—	—
169	77	—	—	—	—	—	—	—	—
179	76	—	—	—	—	—	—	—	—
189	75	—	—	—	—	—	—	—	—
199	74,5	—	—	—	—	—	—	—	—
209	75	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 2. Zn.

Nr. d. Kurve 1		Nr. d. Kurve 2		Nr. d. Kurve 3		Nr. d. Kurve 4		Nr. d. Kurve 5	
t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$	t in min	$J \times 1{,}5 \cdot 10^{11}$
2	120	7	155	5	174	10	230	9	266
3	110	8	148	6	162	11	211	10	255
4	104	9	141	7	153	12	201	11	248
5	97	10	136	8	146	13	192	12	243
6	93	11	131	9	140	14	183	13	235
8	84	12	127	10	135	15	181	14	232
10	74	13	123	11	130	16	177	15	227,5
13	70	14	119,5	12	127	17	169	16	222,5
18	62	16	115	14	120	18	162	18	216
23	57	18	111	16	114	20	157	20	208
28	54	20	109	18	109	22	152	22	205
33	51	23	105	20	106	27	142	27	196
38	48	26	102	22	103	32	137	32	186
43	46,5	31	98,5	24	100	37	134	37	177,5
55	43	36	95	27	96	42	132	42	172,5
63	41	41	92	30	94	47	130	47	167
78	39	46	90,5	34	91	58	125	52	164
93	37	51	89	39	88	67	122	62	157,5
108	35	61	86	44	85	77	120,5	67	154,5
124	34	71	84	49	82	87	117	77	150
139	34	81	82	54	79	132	104	87	147
153	35	92	80	59	77,3	—	—	97	144
173	33,5	101	79	64	74,8	—	—	107	140
183	33,5	112	77	69	73,7	—	—	117	138
—	—	121	76	74	71,8	—	—	127	135,5
—	—	141	73,5	79	71,3	—	—	137	134,5
—	—	151	72,5	84	71,0	—	—	147	132
—	—	161	71,5	89	70,2	—	—	157	130,5
—	—	—	—	94	68,5	—	—	—	—
—	—	—	—	99	69,2	—	—	—	—
—	—	—	—	104	68,8	—	—	—	—

Tabelle 3.

Sb				Zn			
d. Kurve	C_∞	C_0	$q \cdot 10^4$	d. Kurve	C_∞	C_0	$q \cdot 10^4$
1	157	8	5,74	1	216	22,5	5,18
2	141	20	6,35	2	160	20	5,95
3	152	15	5,20	3	181	20	5,65
4	154	0	5,87	4	159	0	5,70
5	157	0	5,78	5	152	0	6,00
Mittelwerte $q \cdot 10^4$			$5{,}78 \pm 0{,}18$	Mittelwerte $q \cdot 10^4$			$5{,}69 \pm 0{,}14$

Demgemäß steht die oben angeführte Theorie der photoelektrischen Ermüdung in gutem Einklang mit dem Experiment und ist den Erscheinungen des Abklingens der Fluoreszenz, welche an Quecksilberdampf und an Lösungen fluoreszierender Farbstoffe beobachtet wird, prinzipiell analog.

Eine weitere direktere Prüfung der Theorie ist im Gange.

Diese Arbeit ist in der ersten Moskauer Universität ausgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Herren Prof. R. P. Jakowlew und W. S. Romanow für die Bereitstellung der nötigen Mittel unseren Dank auszusprechen.

Über die Beeinflussung der Adsorption von Neutralmolekülen durch ein elektrisches Feld.

Ein Beitrag zur Theorie der Elektrokapillarkurven.

Von **A. Frumkin** in Moskau.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1925.)

Es wird eine quantitative Theorie der Beeinflussung der Adsorption von Neutralmolekülen durch das elektrische Feld an der Oberfläche entwickelt, die die Deutung der Form der in Gegenwart von kapillaraktiven organischen Substanzen beobachteten Elektrokapillarkurven gestattet.

Wie Gouy[1]) zuerst beobachtet hat, haben die in Gegenwart von kapillaraktiven organischen Substanzen aufgenommenen Elektrokapillarkurven eine sehr charakteristische Form. Als typisches Beispiel können wir die Elektrokapillarkurven von tertiärem Amylalkohol anführen, welcher von Gouy und später von mir[2]) ausführlich untersucht worden ist. In Fig. 1 sind die nach meinen Messungen aufgezeichneten Kurven angegeben. Die höchstliegende Kurve bezieht sich auf die Grundlösung, n-NaCl, die nachfolgenden Kurven sind mit Lösungen erhalten worden die außer n-NaCl tertiären Amylalkohol in folgenden Konzentrationen enthielten: $c = {}^1/_{100}, {}^1/_{20}, {}^1/_{10}, {}^2/_{10}, {}^4/_{10}$ Mol/Liter. Die Ordinaten geben die mit einem Kapillarelektrometer nach Gouy[3]) gemessenen Grenzflächenspannungen der Trennungsfläche Quecksilber/Lösung γ (in absoluten Einheiten), die Abszissen die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Quecksilber φ (in Volt) an, wobei die Potentialdifferenz im Maximum

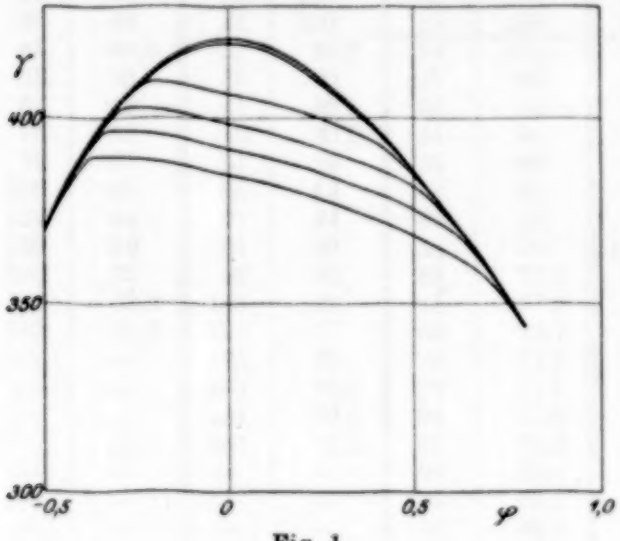


Fig. 1.

[1]) Ann. chim. phys. (8) **8**, 294, 1908.

[2]) Kapillarelektrische Erscheinungen und Elektrodenpotentiale, S. 152. Odessa 1919 (russ.)

[3]) Ann. chim. phys. (7) **29**, 148, 1903.

der Kurve der Grundlösung gleich Null gesetzt wurde. Wie ersichtlich, erleidet die ursprüngliche annähernd parabolische Kurve in Gegenwart des Alkohols eine tiefgehende Deformation, indem die Grenzflächenspannung durch den Alkohol erniedrigt wird. Charakteristisch für die Gestalt der deformierten Kurve ist dabei, 1. daß diese Erniedrigung bei genügend großen Absolutwerten von φ auf Null herabsinkt, so daß die deformierten Kurven mit der undeformierten schließlich zusammenfallen, 2. daß die Richtungsänderung der deformierten Kurven sich in einem sehr engen Intervall vollzieht, so daß man von richtigen Knickpunkten sprechen kann. Diese Knickpunkte sind um so schärfer ausgeprägt, je höher die Konzentrationen der kapillaraktiven Substanz und des Elektrolyten[1]) sind; in einer homologen Reihe werden die Knickpunkte desto ausgesprochener, je größer die Zahl der C-Atome im Molekül ist[2]).

Die Eigentümlichkeiten der Amylalkoholkurven findet man bis auf wenige Ausnahmen auch bei anderen Substanzen, die in sehr großer Zahl von Gouy untersucht worden sind, wieder. Die Lage des Maximums, die Neigung im mittleren Teile der Kurven können allerdings sehr verschieden sein, die Richtungsänderung der Kurven vollzieht sich auch öfters in einem viel größeren Intervalle, in allen Fällen ist aber die Erniedrigung der Grenzflächenspannung auf den mittleren Teil der Kurve beschränkt und die deformierten Kurven schließen sich den Kurven der Grundlösung bei genügend großen Absolutwerten von φ an. Gouy[3]) wies darauf hin, daß dieses Verhalten durch den Antagonismus zwischen dem Bestehen eines elektrischen Feldes und der Adsorption der Neutralmoleküle zu erklären ist; es fehlte aber bis jetzt an Versuchen, diese Erscheinungen quantitativ zu behandeln und das Auftreten von schroffen

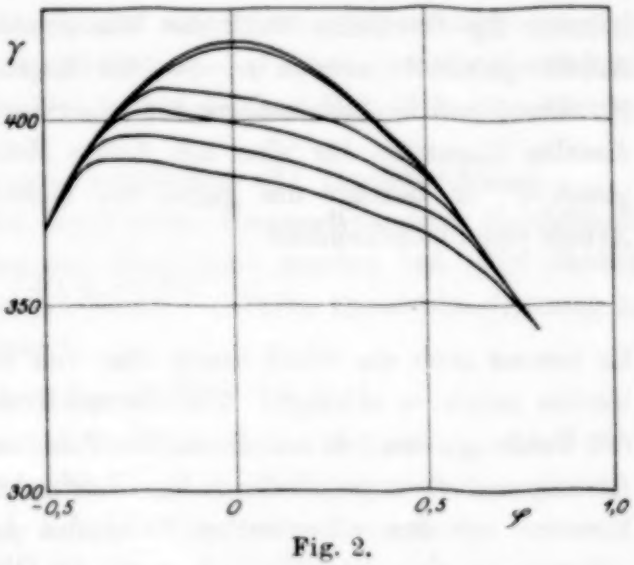


Fig. 2.

[1]) Frumkin, l. c. S. 155.
[2]) Gouy, Ann. chim. phys. (8) 8, 311, 1906.
[3]) Ann. de phys. (9) 7, 175, 1917.

Richtungsänderungen rechnerisch zu deuten. Nachfolgende Auseinandersetzungen sollen diese Lücke ausfüllen. Um den Verlauf der deformierten Elektrokapillarkurven vorausberechnen zu können, müssen wir wissen, wie der Adsorptionsvorgang der kapillaraktiven Substanz durch das elektrische Feld beeinflußt wird. Wir wollen zunächst die Abhängigkeit der Adsorptionsarbeit W, d. h. der Arbeit, die beim Übergange eines Mols aktiver Substanz aus dem Innern der Lösung in die Grenzfläche gewonnen wird, von φ feststellen. In Abwesenheit eines elektrischen Feldes sei $W = W_0$. Ist nun φ von Null verschieden, so kommen zwei Glieder dazu, die von φ abhängen. Zunächst einmal muß bei der Adsorption der Moleküle der organischen Substanz gegen die elektrischen Kräfte eine Zusatzarbeit geleistet werden, da diese Moleküle eine kleinere Dielektrizitätskonstante und eine größere Länge als die Wassermoleküle haben. Will man also diese Moleküle in das elektrische Feld der geladenen Hg-Oberfläche statt der Wassermoleküle hineinpressen, so muß Arbeit geleistet werden[1]). Ist die Kapazität der Doppelschicht pro Flächeneinheit in Abwesenheit der adsorbierten Moleküle gleich C[2]), und dieselbe Kapazität für eine mit diesen Molekülen gesättigte Oberfläche gleich C', so beträgt die gegen die elektrischen Kräfte zu leistende Arbeit pro Flächeneinheit

$$^1/_2 (C - C') \varphi^2.$$

Es kommt noch ein Glied hinzu, das von dem Dipolmoment der adsorbierten Moleküle abhängt. Um diesem Rechnung zu tragen, führen wir die Größe φ_N ein; es sei dieses die Potentialdifferenz, die zwischen der Lösung und einer ungeladenen Hg-Oberfläche besteht, wenn letztere vollkommen mit den adsorbierten Molekülen bedeckt ist; diese Potentialdifferenz ist also ausschließlich durch die Orientierung der Moleküldipole bestimmt. Die Existenz der Dipolmomente bedingt nun, wie eine einfache Rechnung zeigt, eine Zusatzarbeit gleich $C' \varphi_N \varphi$. Im ganzen

---

[1]) Setzen wir Wasser zu einer alkoholischen Elektrolytlösung, so werden im Gegenteil die Wassermoleküle vom elektrischen Felde hineingezogen; die Adsorption des Wassers tritt dementsprechend, wie ich zeigen konnte (ZS. f. phys. Chem. **103**, 53, 1922), nur bei großen $|\varphi|$-Werten auf (W_0 ist hier negativ). Das Herauspressen der Moleküle mit der kleineren Dielektrizitätskonstante (l. c.) durch das elektrische Feld an der Oberfläche ist der aussalzenden Wirkung von konzentrierten Elektrolytlösungen, wie sie von der Theorie von Debye gedeutet wird (Phys. ZS. **26**, 22 1925), weitgehend analog.

[2]) Wir nehmen hier an, daß C von φ unabhängig ist; inwieweit dieses gestattet ist, siehe Stern, ZS. f. Elektrochem. **30**, 508, 1924.

haben wir, wenn wir mit S die Größe Ns bezeichnen (N = Avogadrosche Zahl, s = Flächenbeanspruchung eines adsorbierten Moleküls):

$$\left.\begin{aligned} W = W_0 - \tfrac{1}{2}(C - C')\,\varphi^2 S - C'\,\varphi_N \varphi\, S = W_0 - \Delta_e S \\ + \tfrac{1}{2} C'\,\varphi\,(\varphi - 2\,\varphi_N)\,S, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

da Δ_e, die durch das elektrische Feld verursachte Erniedrigung der Grenzflächenspannung in der Grundlösung, unter der Voraussetzung konstanter Kapazität gleich $\frac{1}{2} C \varphi^2$ ist. Nehmen wir nun an, daß die Zahl der Plätze, die von den adsorbierten Molekülen eingenommen werden, und die Kräfte, die zwischen ihnen wirken, vom elektrischen Felde unabhängig sind, so folgt aus dem Boltzmannschen Verteilungsprinzip, daß die Veränderung der Adsorptionsarbeit um

$$-\Delta_e S + \tfrac{1}{2} C'\,\varphi\,(\varphi - 2\,\varphi_N)\,S = \Phi S$$

einer Veränderung der Konzentration im Verhältnisse $e^{\frac{\Phi S}{RT}}$ entspricht. Solange also die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht als vom elektrischen Felde unabhängig betrachtet werden kann, ist die Herstellung einer Potentialdifferenz φ zwischen Lösung und Metall der Verdünnung der ursprünglichen Lösung im Verhältnisse $e^{\frac{\Phi S}{RT}}$ gleichbedeutend.

Dieser Beweis läßt sich auch mehr thermodynamisch durchführen. Aus den allgemeinen Gleichungen, die Gibbs gegeben hat, folgt nämlich, wie leicht zu zeigen[1]), für die Trennungsfläche Quecksilber/Lösung bei konstanter Elektrolytkonzentration

$$d\gamma = \varepsilon\, d\varphi - RT\,\Gamma\, d\ln c,$$

wo ε die Ladung der Quecksilberoberfläche pro Flächeneinheit und Γ die adsorbierte Menge der aktiven Substanz in Molen/qcm sind, während φ und c die frühere Bedeutung haben. Wir bekommen also

$$\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln c}\right)_\varphi = -\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right)_c, \quad (2)$$

eine Gleichung, die zuerst von Gouy[2]) abgeleitet wurde.

Aus (2) folgt

$$\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma}\right)_\varphi = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right)_c \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \Gamma}\right)_\varphi = \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varphi}\right)_\Gamma. \quad (3)$$

Unter den Voraussetzungen, die wir früher gemacht haben, ist nun

$$\varepsilon = -C(1 - \Gamma S)\,\varphi - C'\,\Gamma S\,(\varphi - \varphi_N) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} = (C - C')\,\varphi\, S + C'\,\varphi_N S.$$

---

[1]) Frumkin, ZS. f. phys. Chem. **103**, 56, 1922.

[2]) Ann. de phys. (9) **7**, 134, 1917.

Führen wir diesen Ausdruck in (3) ein, so bekommen wir nach Integration für den Logarithmus des Verhältnisses zweier c-Werte, die einem gleichen Γ-Werte entsprechen,

$$|\ln c|_0^{\varphi} = -\frac{\Phi S}{RT}. \tag{5}$$

Ist C mit φ veränderlich, so können wir statt (4) schreiben:

$$\varepsilon = (1 - \Gamma S)\,\varepsilon_{\Gamma=0} - C'\,\Gamma S(\varphi - \varphi_N) = -(1 - \Gamma S)\frac{\partial \Delta_e}{\partial \varphi} - C'\,\Gamma S(\varphi - \varphi_N);$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} = \frac{\partial \Delta_e}{\partial \varphi} S + C'(\varphi_N - \varphi) S;$$

nach Integration dieser Gleichung bekommen wir wiederum Gleichung (5) Kennen wir also die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration für $\varphi = 0$, so können wir bei passender Wahl der Konstanten C' und φ_N die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch die aktive Substanz Δ für alle φ-Werte berechnen, da gleichen Γ-Werten unter den gemachten Voraussetzungen auch gleiche Δ-Werte entsprechen. Die Δ, c-Kurve, von der wir dabei ausgehen, kann sowohl graphisch als in Form einer Gleichung gegeben werden; wir wollen den letzteren Weg einschlagen, da er uns eine bessere Übersicht über die möglichen Formen der Elektrokapillarkurven gestattet. Wie ich gezeigt habe[1]), können die Δ, c-Kurven im allgemeinen durch folgendes Gleichungssystem wiedergegeben werden:

$$\frac{\Delta}{A} = -\ln(1 - x) - ax^2, \tag{6}$$

$$Bc = \frac{x}{1 - x} e^{-2ax}. \tag{6a}$$

Dabei bedeutet x das Verhältnis der adsorbierten Menge Γ zu Γ_∞, der adsorbierten Menge, die der Sättigung der Oberfläche entspricht $\left(\Gamma_\infty = \frac{1}{S}\right)$; A, B sind Konstanten, die folgende physikalische Bedeutung haben:

$$A = RT\,\Gamma_\infty = \frac{RT}{S} \tag{7}$$

$$B = \frac{\delta}{1000\,\Gamma_\infty} e^{\frac{W}{RT}}, \tag{8}$$

wo δ die Dicke der Oberflächenschicht ist; schließlich ist a eine Konstante, die der gegenseitigen Anziehung der adsorbierten Moleküle Rechnung

[1]) ZS. f. phys. Chem. **116**, 466, 1925.

trägt. Sind die Größen A, B und a gegeben, so läßt sich aus (6a) für jeden c-Wert der entsprechende x-Wert und daraus nach (6) der entsprechende Δ-Wert berechnen; bei zweckmäßiger Wahl der Konstanten lassen sich, wie ich gezeigt habe, tatsächlich alle beobachteten Δ, c-Kurven mit genügender Genauigkeit wiedergeben. Ist a gleich Null, so geht das Gleichungssystem (6) in die bekannte Gleichung von Szyszkowski über

$$\Delta = A \ln (Bc + 1),$$

die für niedrigmolekulare Substanzen, deren Moleküle keine merklichen Anziehungskräfte in der Oberflächenschicht aufeinander ausüben, eine genügende Näherung ergibt. Ist $a > 2$, so besteht die Δ, c-Kurve aus zwei Ästen, in deren Schnittpunkte, also bei einem bestimmten c-Werte, eine sprungweise Änderung der Dichte der adsorbierten Schicht eintritt; bei kleineren c-Werten existieren nur ganz „verdünnte" adsorbierte Schichten, bei größeren nur nahezu gesättigte. Bei a-Werten, die kleiner als 2 sind, treten solche Kondensationserscheinungen nicht auf und die Δ, c-Kurve hat keinen Knickpunkt; ist aber a nicht zu klein, so existiert ein Konzentrationsintervall, wo die Dichte der adsorbierten Schicht rapide ansteigt und die Δ, c-Kurve dementsprechend mehr oder weniger scharf umbiegt (siehe Fig. 3, wo eine Schar von Δ, c-Kurven aufgezeichnet ist, wobei $A = \lg_{10} e$ gesetzt wurde; die Konstanten B wurden so gewählt, daß der Wert $\Delta = 0{,}8$ für alle a-Werte einem $c = 1{,}0$ entspricht; a' bedeutet $a \lg_{10} e$). Je größer die Zahl der C-Atome in einer Verbindung ist, desto höheren a-Werten entsprechen ceteris paribus die beobachteten Δ, c-Kurven.

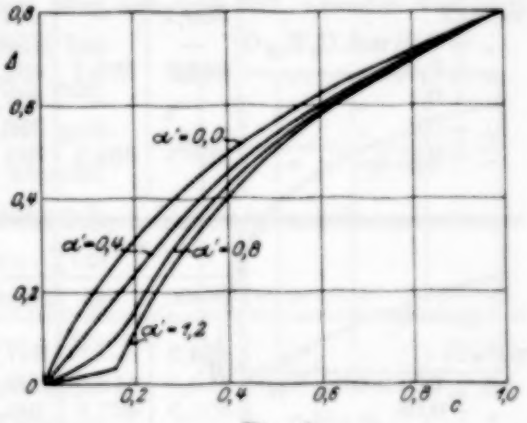


Fig. 3.

Unter den Voraussetzungen, die wir gemacht haben, hängen die Konstanten A und a von φ nicht ab, für B haben wir dagegen nach (8), (1) und (7)

$$B = B_0 e^{\frac{\varphi \cdot 8}{RT}} = B_0 e^{\frac{\varphi}{A}}, \tag{9}$$

wenn wir mit B_0 den einem $\varphi = 0$ entsprechenden B-Wert bezeichnen. Jetzt können wir nach (6) und (6a) für jedes Paar von φ- und c-Werten den entsprechenden Δ-Wert und die Grenzflächenspannung berechnen, da

$$\gamma = \gamma_0 - \Delta_c - \Delta \tag{10}$$

ist (γ_0 = Grenzflächenspannung im Maximum der Kurve der Grundlösung). Im Falle des tertiären Amylalkohols bekommt man eine genügend genaue Darstellung der $\varphi = 0$ entsprechenden Δ, c-Kurve, wenn man $A = 24{,}0 \cdot \lg_{10} e$, $B_0 = 12{,}7$ und $a' = 0{,}8$ gleich setzt. Bei der Berechnung der Funktion Φ bediente ich mich folgender Werte: $C' = 44$, $\varphi_N = -0{,}5$[1]). Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	− 0,5		− 0,3		− 0,2		0,0	
φ =	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
n-NaCl	369,7	—	402,4	—	412,7	—	421,2	—
„ + 0,01 mol. $C_5H_{12}O$	—	—	—	—	412,2	412,4	420,2	419,4
„ + 0,05 „ „	369,7	369,7	402,4	401,8	409,9	408,6	406,8	406,2
„ + 0,1 „ „	—	—	401,5	400,4	402,4	402,2	398,8	399,1
„ + 0,2 „ „	—	—	396,5	395,7	395,7	395,4	392,0	392,0
„ + 0,4 „ „	368,3	369,5	389,5	389,1	388,5	388,2	384,8	384,8

	0,2		0,4		0,6		0,8	
φ =	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
n-NaCl	414,3	—	397,2	—	373,6	—	343,4	—
„ + 0,01 mol. $C_5H_{12}O$	412,7	413,0	396,4	396,8	373,3	373,5	—	—
„ + 0,05 „ „	401,5	401,9	393,2	392,7	372,7	373,2	343,2	343,4
„ + 0,1 „ „	393,5	394,8	386,1	386,4	371,7	372,4	—	—
„ + 0,2 „ „	386,8	387,3	379,8	379,5	369,7	369,5	—	—
„ + 0,4 „ „	380,0	380,5	372,7	372,9	363,4	363,3	343,0	342,8

[1]) Die Konstanten C' und φ_N können wie folgt gefunden werden. Die Gleichung der Elektrokapillarkurven reduziert sich, wenn die Grenzfläche mit den adsorbierten Molekülen vollkommen gesättigt ist, wie leicht einzusehen, auf

$$\gamma = \text{const} - {}^1/_2\, C' (\varphi - \varphi_N)^2 - A \ln c,$$

denn für $1 - x \sim 0$ reduziert sich das Gleichungssystem (6) auf $\Delta = A \ln Bc + Aa$, woraus sich unter Berücksichtigung von (9), (1) und (10) die angeführte Gleichung unmittelbar ergibt. C' und φ_N können also aus der Krümmung und Neigung im mittleren Teile der Kurven der konzentrierteren Lösungen, wo man praktisch mit einer vollkommenen Sättigung der Oberflächenschicht rechnen darf, ermittelt werden (die Kurven für verschiedene c-Werte verlaufen in diesem Gebiete, solange c nicht zu klein wird, praktisch parallel). Ist $C' \sim 0$ und a groß, so bekommt man einen in seinem ganzen Verlauf horizontalen geradlinigen Schnitt, wie er in der Tat bei den höheren Gliedern der homologen Reihen beobachtet wird (siehe z. B. die Heptylalkoholkurve bei Gouy, Ann. chim. phys. (8) 8, 309, 1906). Im allgemeinen werden die Elektrokapillarkurven um so schärfer umbiegen, je größer C und a sind und je kleiner C' ist, was den am Anfang der Arbeit erwähnten Einfluß der Konzentration der Elektrolytlösung und der Länge der Kette erklärt, denn die Verdünnung des Elektrolyten entspricht einer Verkleinerung von C und die Verlängerung der Kette einer Vergrösserung von a und Verkleinerung von C'.

Die Kurven der Fig. 2 wurden nach den berechneten Werten aufgezeichnet; wie man sieht, gibt die Theorie nicht nur den allgemeinen Verlauf der beobachteten Elektrokapillarkurven wieder, sondern es besteht auch eine ganz gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den berechneten Werten; die mittlere quadratische Abweichung ist gleich 0,6, was den mittleren Beobachtungsfehler nur wenig übersteigen dürfte.

Die Theorie bedarf aber doch noch einer Vervollständigung, um den Beobachtungsresultaten genau angepaßt zu werden. Vergleicht man nämlich die experimentell ermittelten Δ, c-Kurven für $\varphi = -0{,}3$ und $\varphi = 0{,}0$, so sieht man, daß diese nicht durch Maßstabveränderung ineinander übergeführt werden können, wie das von der Theorie verlangt wird, die Kurve für $\varphi = -0{,}3$ fällt bei kleinen c-Werten zu rasch ab, als daß man sie durch das Gleichungssystem (6) mit dem angeführten a'-Werte darstellen könnte; man müßte vielmehr einen noch größeren[1]) a'-Wert nehmen, um den reellen Verhältnissen gerecht zu werden (siehe Fig. 4, wo die experimentellen Δ, c-Kurven für $\varphi = 0{,}0$ und $\varphi = -0{,}3$ aufgezeichnet sind). Mit anderen Worten, die Existenz des elektrischen Feldes bedingt eine scheinbare Vergrößerung der Attraktionskonstante in der Gleichung (6). Der raschere Abfall der Δ, c-Kurven hat aber zur Folge, daß die Knickpunkte der beobachteten Kurven viel schärfer ausgeprägt sind, als die der theoretischen, die verhältnismäßig sanft umbiegen. Man sieht dies besonders deutlich an der Fig. 5, wo die in einem größeren Maßstabe aufgezeichnete, für $c = 0{,}4$ berechnete Kurve (II, I Kurve der Grundlösung) mit den Resultaten der sehr genauen Beobachtungen von Gouy verglichen wird (III, die Absolutwerte sind nicht direkt vergleichbar, da die Versuche von Gouy sich auf eine andere Grundlösung und eine etwas höhere Konzentration beziehen). Diese Verhältnisse können auf folgende Weise gedeutet werden. Wir nahmen bis jetzt an, daß jedes adsorbierte Molekül dieselbe Fläche in der Oberflächenschicht einnimmt, unabhängig davon, ob schon andere Moleküle in der Oberflächenschicht adsorbiert sind oder nicht, mit anderen Worten, daß die Größe S in Gleichung (4) von Γ unabhängig ist. In Wirklichkeit wissen wir, daß dies jedenfalls

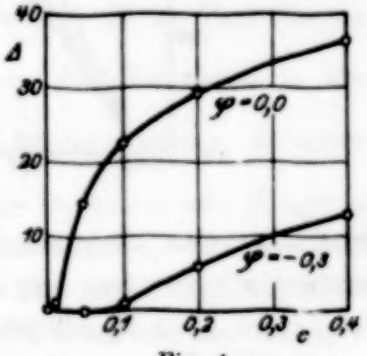


Fig. 4.

[1]) Für $\varphi = 0{,}0$ und $\varphi = 0{,}2$ könnte man dagegen eine noch bessere Anpassung an die Beobachtung mit einem etwas kleineren a'-Werte erzielen.

nicht immer der Fall ist. Werden nämlich Moleküle mit einer langen Kohlenstoffkette an der Trennungsfläche Wasser/Luft adsorbiert, so lagern sich die Ketten zuerst flach auf der Oberfläche und erst wenn auf der Oberfläche nicht mehr genügend freie Plätze vorhanden sind, richten sich die Ketten auf[1]). Die Fläche, die von einem Mol bedeckt wird,

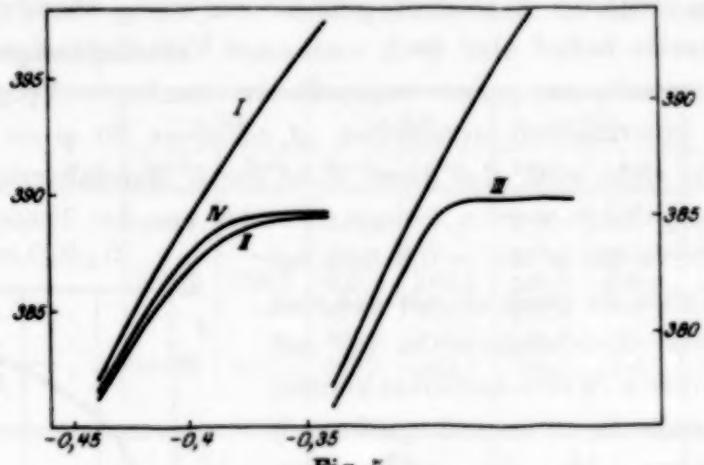


Fig. 5.

wird also eine abnehmende Funktion von Γ sein. Auch für eine Verbindung wie tertiäres Amylalkohol kann man annehmen, daß der S-Wert, der einem $\Gamma = 0$ entspricht, etwas größer ist als der $\Gamma = \Gamma_\infty$ entsprechende Wert. Weiterhin wollen wir der Einfachheit halber annehmen, daß S eine lineare Funktion von Γ ist:

$$S = \alpha + \beta\Gamma$$

und das Verhältnis

$$(S)_{\Gamma=0} : (S)_{\Gamma=\Gamma_\infty}$$

mit k bezeichnen.

Wir haben dann

$$\alpha = (\alpha + \beta\Gamma_\infty)\, k,$$

und da

$$\alpha\Gamma_\infty + \beta\Gamma_\infty^2 = 1$$

ist,

$$\alpha = \frac{k}{\Gamma_\infty},\quad \beta = \frac{1-k}{\Gamma_\infty^2}.$$

Daraus folgt nach (4)

$$\varepsilon = -C\varphi\left(1 - \frac{k}{\Gamma_\infty}\Gamma - \frac{1-k}{\Gamma_\infty^2}\Gamma^2\right) - C'\left(\frac{k}{\Gamma_\infty}\Gamma + \frac{1-k}{\Gamma_\infty^2}\Gamma^2\right)(\varphi - \varphi_N),$$

$$\frac{1}{RT}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma} = \frac{1}{RT\Gamma_\infty}[k + 2(1-k)x][(C - C')\varphi + C'\varphi_N]$$

und nach (3)

$$|\ln c|_0^\varphi = -\frac{\Phi}{A}[k + 2(1-k)x] \qquad (11)$$

[1]) Siehe Frumkin, ZS. f. phys. Chem. **116**, 503, 1925.

statt der Gleichung (5); gleichen Γ-Werten entsprechen aber jetzt nicht mehr gleiche Δ-Werte. Kombinieren wir Gleichung (11) mit Gleichung (8) und (6a), so bekommen wir folgende Adsorptionsgleichung:

$$B_0 e^{\frac{\Phi}{A}k} c = \frac{x}{1-x} e^{-2\left[a-(k-1)\frac{\Phi}{A}\right]x} \tag{12}$$

und, unter der Heranziehung der thermodynamischen Gleichung von Gibbs

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \ln c} = RT\Gamma$$

$$\frac{\Delta}{A} = -\ln(1-x) - \left[a-(k-1)\frac{\Phi}{A}\right]x^2. \tag{12a}$$

Die Wirkung des elektrischen Feldes äußert sich jetzt also tatsächlich nicht nur in einer Verkleinerung der Konstante B im Verhältnisse $e^{-\frac{\Phi}{A}k}$, sondern auch in einer Vergrößerung der Konstante a um $-(k-1)\frac{\Phi}{A}$. Die Ableitung ist allerdings nicht ganz streng, da unter den zuletzt gemachten Voraussetzungen C' eine Funktion von Γ, und S eine Funktion von φ, und nicht nur von Γ sein müssen, was vernachlässigt wurde. Dagegen spielt der Umstand keine Rolle, daß die kinetische Ableitung der Gleichung (6) und (6a) die Konstanz der Größe S voraussetzt, denn schreibt man Gleichung (6a) in der allgemeinen Form

$$Bc = f(\Gamma)e^{-a\Gamma},$$

so bleiben, wie leicht einzusehen, alle unsere Schlüsse über die Abhängigkeit von B und a von φ bestehen. Berechnen wir nun den Verlauf der Elektrokapillarkurve in der Nähe des Knickpunktes nach Gleichung (12) und (12a), indem wir versuchsweise $k = 1{,}09$ setzen, so bekommen wir die mit IV bezeichnete Kurve (Fig. 5). Es genügt also die Annahme einer sehr kleinen Veränderlichkeit von S mit Γ, um die Theorie den Beobachtungsresultaten anzupassen. Zur exakten Berechnung der Größe k und also auch des von den Molekülen in der Oberflächenschicht in verschiedenen Phasen des Adsorptionsvorganges eingenommenen Platzes reicht die Genauigkeit der Beobachtungen nicht aus; prinzipiell ist aber diese Möglichkeit gegeben.

Die Größe φ_N wurde von uns als eine Konstante behandelt. Zahlreiche Versuche über die Abhängigkeit der Aufladung von der adsorbierten Menge an der Grenzfläche Lösung/Gasraum, die von mir angestellt wurden[1]), zeigen aber, daß eine solche Annahme im allgemeinen auch

[1]) ZS. f. phys. Chem. **111**, 203, 1924; **116**, 493, 1925.

nur als eine erste Annäherung betrachtet werden kann; das Verhältnis der durch die Adsorption bedingten Änderung der Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen zur adsorbierten Menge ist nämlich nicht konstant, sondern zeigt meistens einen merklichen Gang. In einigen Fällen ($CH_2Cl\,CH_2\,OH$, $C_6H_5\,COO\,Na$) beobachtet man sogar bei einer bestimmten Konzentration eine Änderung des Vorzeichens der Aufladung. Ähnlich werden die Verhältnisse an der Trennungsfläche Quecksilber/Lösung liegen, und im allgemeinen wird man mit einer Abhängigkeit von φ_N von Γ und auch von φ rechnen müssen [z. B. kann die Kurve der Anilinlösungen[1]) wohl nicht anders als unter der Annahme zweier Orientierungen des Anilinmoleküls, denen verschiedene Vorzeichen des φ_N-Wertes entsprechen, gedeutet werden]. Solche Fälle sind aber als kompliziertere Ausnahmen zu betrachten, und wie eine Durchmusterung des vorhandenen Beobachtungsmaterials ergibt, kann die Mehrzahl der Elektrokapillarkurven wenigstens in erster Annäherung unter der Annahme $\varphi_N = \text{const}$ gedeutet werden.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie.

---

[1]) Gouy, Ann. chim. phys. (8) **9**, 112, 1906.

Über die Intensität der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes.

Von F. Goos und H. Meyer in Hamburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1925.)

Die Intensität der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes wurde in bezug auf die Eindringungstiefe des erregenden Lichtbüschels unter Veränderung der Temperatur des Dampfes zwischen 0^0 und 40^0 C und unter Veränderung von Lage und Größe des erregenden Lichtbüschels nach einer photographisch-photometrischen Methode gemessen.

§ 1. Vorbemerkung. Läßt man in ein evakuiertes und mit Quecksilberdampf gefülltes Gefäß Licht von der Wellenlänge der ultravioletten Quecksilberlinie $\lambda = 2536{,}7$ Å.-E. einfallen, so senden die von diesem Lichte getroffenen Teile des Quecksilberdampfes ihrerseits eine diffuse Strahlung von derselben Wellenlänge aus.

Diese Erscheinung wurde zuerst von Wood[1][2]) aufgefunden und als Resonanzstrahlung bezeichnet. Wood untersuchte als wesentliche Eigenschaften dieser Resonanzstrahlung ihre Intensität bei verschiedener Dichte des Hg-Dampfes, die Intensitätsabnahme beim Eindringen des erregenden Lichtes in den Dampf, den Polarisationszustand der Resonanzstrahlung und die von dieser außerhalb des primär zum Leuchten gebrachten Dampfes erregte Sekundärstrahlung.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Woodschen Resultate dahingehend ergänzt werden, daß mit Hilfe eines photographisch-photometrischen Verfahrens die Intensitätsabnahme der Resonanzstrahlung mit der vom erregenden Lichte im gesättigten Dampfe von verschiedener Dichte durchlaufenen Strecke mit möglichster Schärfe ermittelt wurde. Dabei zeigte sich, daß der beobachtete Intensitätsabfall außer von der Dampfdichte noch von anderen Bedingungen, besonders von der Lage der leuchtenden Schicht in bezug auf das Beobachtungsfenster abhängig war, worüber weitere Messungen angestellt wurden.

§ 2. Die Versuchsanordnung (siehe Fig. 1). Als Lichtquelle Q diente die Heraeus-Quarzglas-Quecksilberlampe. Diese gibt aber nur für einige Sekunden unmittelbar nach der Zündung ein zum Erregen der Resonanzstrahlung geeignetes Licht, da infolge der schnell eintretenden Erhitzung der Lampe die Linie starke Verbreiterung und

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **23**, 689, 1912; Phys. ZS. **13**, 353, 1912.
[2]) R. W. Wood and M. Kimura, Phil. Mag. (6) **32**, 329, 1916.

Selbstumkehr erfährt. Dieser Übelstand wurde auf die von Cario und Franck[1]) beschriebene Weise herabgemindert. Das senkrecht stehende Lampenrohr befand sich zwischen den Polen eines kleinen hufeisenförmigen Magneten, der die Entladungen an die der Apparatur zugewandte Rohrwand drückte. Gleichzeitig wurde die Gegend des positiven Poles der Lampe durch Druckluft gekühlt. Um ferner die Stromstärke möglichst niedrig halten zu können, ohne daß die Lampe erlosch, lag in ihrem Stromkreis außer dem normalen regelbaren Vorschaltwiderstand von 90 Ohm noch eine Drahtspule von 60 Ohm und einer Selbstinduktion von 1,3 Henry.

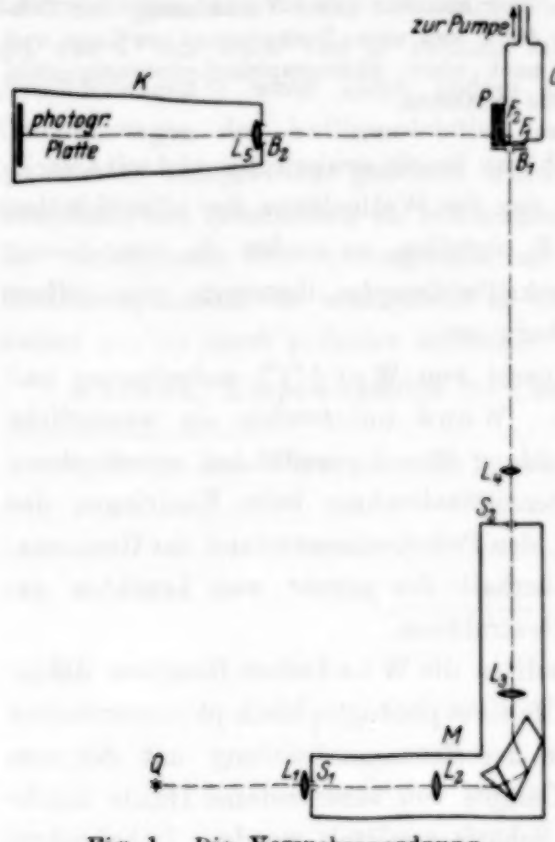


Fig. 1. Die Versuchsanordnung.

Mit einer Akkumulatorenbatterie von 256 Volt Spannung betrieben brannte die Lampe stundenlang ohne zu erlöschen mit 1,3 Amp. (statt normal 2 Amp.).

Die Aussonderung der ultravioletten Linie aus dem Quecksilberspektrum erfolgte durch den Ultraviolett-Monochromator M nach Leiss[2]). Zur Erzielung gleichmäßiger Spaltbeleuchtung wurde die Lampe mittels einer Kondensorlinse L_1 durch den Eintrittsspalt S_1 des Monochromators hindurch auf dessen Kollimatorlinse L_2 abgebildet. Der Spalt S_2 blendete aus dem Hg-Spektrum die Wellenlänge 2537 Å.-E. aus und wurde durch die Projektionslinse L_4 bei etwa sechsfacher Vergrößerung in dem zur Erzeugung der Resonanzstrahlung benutzten Gefäße G abgebildet. Dieses war folgendermaßen beschaffen.

Auf die Öffnungen eines Glasgefäßes von etwa 50 ccm Inhalt waren mit Marineleim zwei je 1 mm dicke Fenster F_1 und F_2 aus geschmolzenem

[1]) G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **17**, 202, 1923.

[2]) C. Leiss, ZS. f. Instrk. **32**, 292, 1912. Der Ultraviolett-Monochromator wurde uns vom Kaiser Wilhelm-Institut für Physik zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Quarz senkrecht zueinander aufgekittet. Vor dem Eintrittsfenster F_1 war eine aus Zinnfolie geschnittene Eintrittsblende B_1 mit rechteckiger Öffnung auswechselbar angebracht. In einen Rahmen am Austrittsfenster konnten zwei hintereinander gesetzte Quarzplatten P eingeschoben werden, die, als photometrisches Meßmittel (vgl. S. 806) dienend, das Fenster zur Hälfte bedeckten und das austretende Licht schwächten. In dem Gefäß befand sich über einem Tropfen flüssigen Quecksilbers ständig gesättigter Quecksilberdampf.

Das Gefäß stand dauernd in Verbindung mit einer zweistufigen Quecksilberdampfstrahlpumpe, die immer dann in Betrieb gesetzt wurde, wenn der Luftdruck im Gefäß auf über 10^{-3} mm Quecksilbersäule stieg, was mit einem Mc Leod-Manometer nachgeprüft wurde.

Das Gefäß selbst war von einem (in der Abbildung nicht gezeichneten) doppelwandigen Blechkasten umgeben, der zur Aufnahme des Temperaturbades diente. Durch diesen Kasten führten, den beiden Quarzfenstern gegenüber, zwei Blechröhren zum Monochromator bzw. zur Kamera. Sie waren gegen diese mit Filz abgedichtet, um sowohl den Eintritt von störendem Lichte wie auch Luftströmungen im Innenraum des Kastens zu vermeiden. Die Kondensation von Luftfeuchtigkeit an dem gekühlten Gefäß wurde durch Trocknen der Luft mittels metallischen Natriums in der Nähe der beiden Gefäßfenster verhindert.

Die Temperatur des Quecksilberdampfes wurde mit einem Thermometer gemessen, dessen Kugel sich unmittelbar an der äußeren Gefäßwand befand.

Über den weiteren Verlauf des optischen Strahlenganges ist noch zu sagen, daß die aus dem Fenster F_2 senkrecht austretende Resonanzstrahlung mittels der photographischen Kamera K in natürlicher Größe photographiert wurde. Das Objektiv L_5 dieser Kamera war ein Quarzflußspatachromat von Zeiss mit 30 mm Durchmesser und 120 mm Brennweite, in das eine rechteckige Blende B_2 von 20 mm Höhe und 10 mm Breite eingesetzt wurde. Diese Blende ermöglichte eine einfache Abschätzung der durch die räumliche Ausdehnung der Resonanzstrahlung bedingten Komplikation der Abbildung (vgl. S. 808).

Die Belichtungszeit betrug je nach der Intensität der zu photographierenden Resonanzstrahlung zwischen zwei und zehn Minuten.

Als Aufnahmematerial wurde die Hauff-Ultrarapidplatte benutzt wegen ihrer hohen Empfindlichkeit bei relativ feinem Korn, was für das Photometrieren immerhin wichtig ist.

Die Entwicklung geschah, um einen möglicherweise auftretenden Nachbareffekt des photographischen Bildes auszuschließen, nach Eberhard[1]) mit Eisenoxalatentwickler.

§ 3. Das photometrische Verfahren. Die in § 4 näher beschriebenen photographischen Aufnahmen der Resonanzstrahlung wurden mit Hilfe des im hiesigen Institut befindlichen Registriermikrophotometers[2])[3]) mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 7,8 photometriert. Der jeweils unter dem Photometer auf der zu photometrierenden Platte ausgeblendete Bereich war $0{,}75 \times 0{,}025\,\text{mm}^2$ groß.

Aus den Schwärzungen der Platten wurden die zugehörigen relativen Intensitäten, die diese Schwärzungen hervorgebracht hatten, nach dem von Stark[4]) angegebenen Verfahren ermittelt. Dazu mußte ein Teil des Fensters F_2, aus dem die Resonanzstrahlung austrat, durch ein lichtschwächendes Filter bedeckt werden, wozu zwei Quarzplatten P (vgl. auch S. 804) benutzt wurden. Diese beiden Platten ließen von dem auffallenden Lichte von der Wellenlänge der benutzten Hg-Linie 80,9 Proz. hindurch, wie durch besondere Messungen auf zwei verschiedenen Wegen festgestellt wurde, nämlich durch photometrischen Vergleich 1. mit der Schwächung des Lichtes durch Einsetzen von Kreuzblenden in das Objektiv und 2. mit der Schwächung durch einen rotierenden Sektor. Die erste Methode gab als Mittel für zwei verschiedene Kreuzblendensätze 80,8 Proz. $\pm$ 0,1 Proz., die zweite 81,2 Proz. $\pm$ 0,2 Proz. Diese Schwächung des Lichtes rührt, wie ebenfalls ermittelt wurde, von Reflexionsverlusten her; Verluste durch Absorption konnten innerhalb der Genauigkeit des Verfahrens nicht festgestellt werden.

Durch Photometrieren in dem durch die Quarzplatten geschwächten und dem ungeschwächten Teile der Aufnahmen ergaben sich zwei Kurven, auf denen entsprechende Punkte das Intensitätsverhältnis 80,9 zu 100 darstellten. Nach dem erwähnten Starkschen Verfahren ließ sich daraus für jede einzelne Aufnahme auf einfache Weise der Verlauf der Intensität der Resonanzstrahlung mit der Eindringungstiefe des erregenden Lichtes in den Hg-Dampf ermitteln.

§ 4. Übersicht über die photographischen Aufnahmen der Resonanzstrahlung. 1. Reihe: Die Eintrittsblende B_1 ließ ein 2 mm breites und 8 mm hohes Büschel des erregenden Lichtes in das Gefäß

[1]) G. Eberhard, Photogr. Korresp. 1922, Nr. 736—739, S. 15.
[2]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**, 705, 1912.
[3]) F. Goos, ZS. f. Instrk. **41**, 313, 1921.
[4]) J. Stark, Ann. d. Phys. **35**, 461, 1911.

eintreten derart, daß sich zwischen der zum Leuchten erregten Dampfschicht und dem Austrittsfenster F_2 noch eine 1 mm dicke Dampfschicht befand, die nicht unmittelbar vom erregenden Lichte getroffen wurde. Hergestellt wurden 340 Aufnahmen, bei denen die Temperaturen des gesättigten Hg-Dampfes sich auf den Bereich von etwa 0° bis 40° C verteilen.

2. Reihe: Die Eintrittsblende hatte denselben Querschnitt wie bei der ersten Reihe, ihr Abstand vom Austrittsfenster wurde zwischen 1 und 5 mm verändert. Die Dampftemperaturen betrugen bzw. 0,6°, 20°, 30° und 38° C. Es wurden 132 Aufnahmen gemacht.

3. Reihe: Die Breite der Eintrittsblende wurde schrittweise von 2 auf 6 mm vergrößert, der Abstand vom Austrittsfenster gleichzeitig von 5 auf 1 mm verringert. Die Dampftemperatur war 20° C. Es wurden 52 Aufnahmen gemacht.

4. Reihe: Bei einer Eintrittsblende von 2 mm Breite in 5 mm Entfernung vom Austrittsfenster betrug die Dampftemperatur zwischen etwa 0° und 40° C. Es wurden 44 Aufnahmen gemacht.

5. Reihe: Die Eintrittsblende war dieselbe wie bei der ersten Reihe. Der Luftdruck im Resonanzgefäß wurde zwischen 10^{-4} und 0,3 mm Quecksilbersäule verändert. Die Dampftemperatur betrug 20° C. Es wurden 32 Aufnahmen gemacht.

§ 5. Ergebnisse. Die Intensitätsabnahme der Resonanzstrahlung mit der Eindringungstiefe des erregenden Lichtbüschels in gesättigtem Hg-Dampf, wie sie sich unter den in § 4, Reihe 1 genannten Bedingungen ergab, ist für die ausgewählten Temperaturen von 0°, 10°, 20°, 30° und 40° C in Tabelle 1 und Fig. 2 dargestellt. Die Tabellenwerte bedeuten Ein-

Tabelle 1.
Eindringungstiefen (mm).

Relative Intensität	Dampftemperatur				
	0°	10°	20°	30°	40°
100,0	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6
80,9	7,6	4,4	2,9	2,2	1,8
65,4	11,6	6,7	4,2	3,1	2,5
52,9	15,6	8,9	5,6	4,1	3,2
42,8		11,2	7,0	5,1	4,0
34,6			8,6	6,1	4,9
28,0			10,4	7,4	5,8

dringungstiefen in mm, bei denen die Intensität der Resonanzstrahlung die in der linken Spalte angegebenen relativen Werte annimmt. Hierbei ist die wegen der Konvergenz des erregenden Lichtbüschels (vgl. die auf

S. 804 beschriebene Art der Abbildung durch L_4) nötige Verbesserung der Intensitätswerte, die im Maximum etwa 2 Proz. ausmacht, berücksichtigt worden. In Fig. 2 sind die Eindringungstiefen als Abszissen, die relativen Intensitäten als Ordinaten eingezeichnet. Die Tabellenwerte bzw. die Kurvenpunkte sind Mittelwerte, wie sie sich durch rechnerische und graphische Ausgleichung von im Durchschnitt 68 Einzelwerten ergaben.

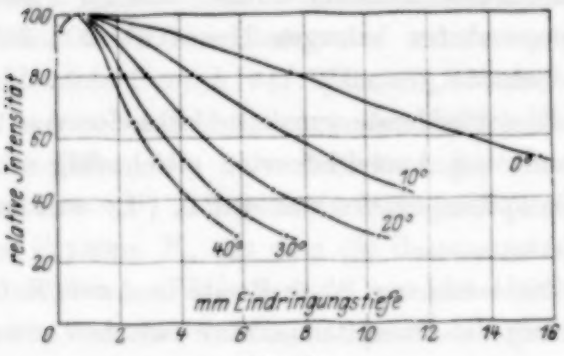


Fig. 2.
Eindringungstiefe der erregenden Strahlung und relative Intensität der Resonanzstrahlung für verschiedene Temperaturen des Hg-Dampfes.

Aus der Abweichung der Einzelwerte von diesen Mittelwerten berechnet sich als Maß für die Genauigkeit des Verfahrens ein wahrscheinlicher Fehler in den Intensitäten von weniger als 1 Proz. der sogleich näher zu definierenden Höchstintensität. Es zeigt sich (s. Fig. 2), daß die Intensität der Resonanzstrahlung beim Eindringen in den Dampf zunächst sehr schnell wächst. In etwa 0,1 mm Tiefe beträgt die Intensität 95 Proz. des Höchstwertes, der in 0,6 mm (bei 40°) bis 0,8 mm Tiefe (bei 0° Dampftemperatur) erreicht wird. Diese „Höchstintensität" wurde bei der gewählten Darstellung für jede Temperatur zunächst willkürlich gleich 100 gesetzt, und die in anderen Tiefen gemessenen Intensitäten wurden jedesmal prozentual auf diese Höchstintensität bezogen.

Von dem Höchstwert ab nimmt dann mit zunehmender Eindringungstiefe die Intensität bei höheren Temperaturen schneller, bei niederen langsamer ab.

Die Tatsache, daß die größte Intensität nicht unmittelbar am Eintrittsfenster, sondern erst in einigen Zehntel mm Tiefe vorhanden ist, wird als eine Wirkung der in der Nähe des Fensters nur einseitig erregten sekundären Resonanzstrahlung anzusehen sein, die ja neben der primären Resonanzstrahlung in der photographierten Strahlung mit enthalten ist. Die durch die räumliche (in Richtung der Objektivachse genommene) Ausdehnung der Resonanzerscheinung und die endliche Objektivöffnung bedingte Unschärfe des Bildes (vgl. S. 805) wurde aus dem geometrischen Strahlenverlauf abgeschätzt. Der danach zu erwartende Fehler in der Lage des Intensitätsmaximums beträgt nur etwa 0,1 mm, genügt also nicht zur Erklärung der eigenartigen Form der Kurve in ihrem Anfange.

Die hier nicht wiedergegebene Darstellung der Beziehung zwischen Logarithmus der Intensität und Eindringungstiefe ergab, daß auch in größeren Tiefen, also auch dort, wo der genannte Einfluß des Eintrittsfensters unmerklich wird, die Kurven nicht geradlinig verlaufen, d. h. die Absorption kein rein exponentielles Gesetz befolgt, wie übrigens schon Wood[1]) vermutete und v. Malinowski[2]) durch Absorptionsmessungen bestätigte. Beim Eindringen in den Dampf wird nämlich die am stärksten zur Erregung der Resonanzstrahlung befähigte Mittelstrahlung der Linie am meisten absorbiert, die Linie „kehrt sich um", so daß in größeren Tiefen die weniger absorbierbare Randstrahlung der Linie überwiegt, die Intensitätskurve sich also abflacht.

Bei den bisher angeführten Messungen der Reihe 1 (§ 4) hatte wegen der Größe und Lage der Eintrittsblende die erregte Resonanzstrahlung auf dem Wege zum Kameraobjektiv eine 1 mm dicke, nicht vom direkten Hg-Lichte getroffene Hg-Dampfschicht zu durchstrahlen, wobei sie zum Teil absorbiert wurde. Die Intensitätsmessungen bei veränderter Spaltweite und -lage (Reihe 2 und 3) gaben nun die Möglichkeit, auf den Fall zu extrapolieren, daß ein unendlich schmales Büschel des erregenden Lichtes unmittelbar am Austrittsfenster entlangstreift. Der Intensitätsabfall wird, wie die Messungen zeigten, mit Annäherung an das Austrittsfenster steiler und das um so mehr, je höher die Dampftemperatur ist. Für 20° ist der extrapolierte Intensitätsverlauf in Tabelle 2 wiedergegeben und in Fig. 3 durch die ausgezogene Kurve dargestellt. Zum Vergleich wurde aus der Fig. 2 die für 20° und die für die erste Reihe (§ 4) gültigen Bedingungen dort bestimmte Kurve hier gestrichelt mit eingezeichnet.

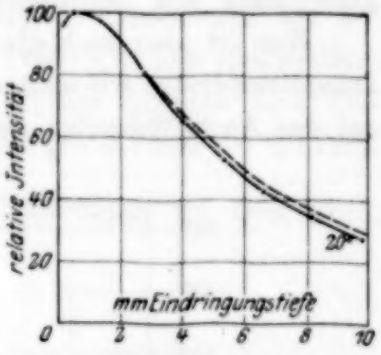


Fig. 3. Eindringungstiefe der erregenden Strahlung und relative Intensität der Resonanzstrahlung für einen Spezialfall (s. Text).

Setzt man wie üblich $J_2 = J_1 e^{-kd}$ (wo d die Schichtdicke in cm, in der die Intensität der Resonanzstrahlung sich von J_1 auf J_2 vermindert) und berechnet aus der ausgezogenen Kurve der Fig. 3 die Absorptionskonstante k innerhalb kleiner Intervalle um bzw. 3, 6 und 9 mm Eindringungstiefe herum, so erhält man k bzw. gleich 1,8, 1,5 und 1,2 cm^{-1}.

[1]) R. W. Wood, l. c.
[2]) A. v. Malinowski, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914.

Der Zusatz von Luft zum Hg-Dampf (Reihe 5) macht die Intensitätskurven ein wenig steiler. Bei einem Luftdruck von 0,01 mm Quecksilbersäule ist der Einfluß kaum merklich. Bei 0,3 mm Druck verläuft die den Intensitätsabfall darstellende Kurve bei 20° Dampftemperatur ähnlich wie die bei 30° ohne Luftzusatz.

Tabelle 2.

Relative Intensität	Eindringungstiefe mm	Relative Intensität	Eindringungstiefe mm
100,0	0,5	42,8	6,6
80,9	2,8	34,6	8,1
65,4	4,0	28,0	9,8
52,9	5,3		

Bei den vorstehend angeführten Ergebnissen war die Höchstintensität für jede einzelne Kurve gleich 100 gesetzt worden, da es nur auf die Darstellung des Intensitätsverlaufes mit der Eindringungstiefe ankam.

Nun ist aber auch die beobachtete Höchstintensität sowohl von der Dampftemperatur wie auch von der Lage der leuchtenden Schicht in bezug auf das Austrittsfenster abhängig. Der Gang der Höchstintensität mit

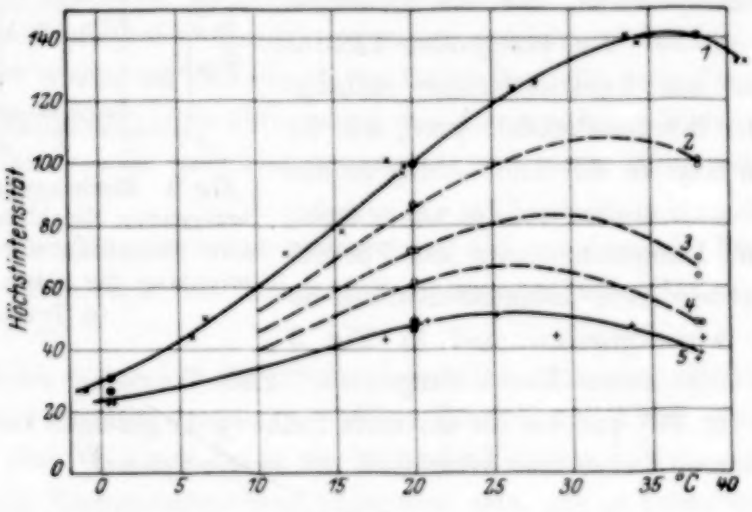


Fig. 4.

Temperatur des Hg-Dampfes und Höchstintensität der Resonanzstrahlung für verschiedene Abstände der Eintrittsblende vom Austrittsfenster.

der Dampftemperatur ist für die Abstände 1, 2, 3, 4 und 5 mm der 2 mm breiten Eintrittsblende vom Austrittsfenster in den fünf Kurven der Fig. 4 dargestellt. Die den Kurven beigegebenen Zahlen bedeuten die Abstände der Blende vom Austrittsfenster.

Für eine leuchtende Dampfschicht von 2 mm Breite in 1 mm Abstand vom Austrittsfenster (Reihe 1 in § 4) wächst die Höchstintensität mit steigender Dampftemperatur, bis sie bei 36° ein Maximum erreicht, und nimmt dann mit weiter steigender Temperatur wieder ab (Kurve 1 in Fig. 4).

Liegt jedoch die ebenfalls 2 mm breite leuchtende Dampfschicht in 5 mm Entfernung vom Austrittsfenster (Reihe 4 in § 4), so wird das Maximum schon bei etwa 26° C erreicht (Kurve 5 in Fig. 4).

Bei gleicher Temperatur nimmt die beobachtete Höchstintensität mit Vergrößerung des Abstandes vom Austrittsfenster ab (Reihe 2 in § 4).

In der Fig. 4 sind alle angegebenen Werte der Höchstintensität bezogen auf den Wert 100 bei 20° Dampftemperatur und 1 mm Abstand der Blende. Jeder Punkt stellt das Mittel aus vier Einzelmessungen dar.

Über den Einfluß des Luftdruckes (Reihe 5 in § 4) im Resonanzgefäß auf die Höchstintensität ist schließlich noch zu sagen, daß diese sich beim Einlassen von Luft in den Hg-Dampf vermindert. Messungen bei 20° Dampftemperatur ergaben bei einem Luftdruck von 0,01 mm Quecksilbersäule eine kaum merkliche Änderung, bei 0,1 mm dagegen eine Verminderung der Höchstintensität um 4 Proz. und bei 0,3 mm um 20 Proz.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität, 29. Dez. 1925.

Über eine feldmäßige Darstellung der neuen Quantenmechanik.

Von **Kornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 22. Dezember 1925.)

Die Heisenberg-Born-Jordansche neue Theorie der Quantenmechanik steht mit der Theorie der Integralgleichungen in engstem Zusammenhang. Die Bewegungsgleichungen und auch die Quantenbedingung lassen sich in Form von Integralgleichungen hinschreiben. Es ergibt sich eine Kontinuumsauffassung, die der Diskontinuumsauffassung gleichberechtigt zur Seite zu stellen ist, da zwischen beiden eine eindeutige Zuordnung besteht. Für die prinzipielle Deutung der Theorie hat die integrale Formulierung den Vorzug, mit den gewohnten feldmäßigen Vorstellungen der Physik in unmittelbarem Einklang zu sein.

1. Einleitung. Die weit ausholenden Gedankengänge Heisenbergs[1]) dürften für die Quantenforschung von bahnbrechender Bedeutung sein. In konsequenter Weiterführung der neuen Ideen ist es Born und Jordan[2]) gelungen, den Heisenbergschen Konzeptionen in groß angelegter Verallgemeinerung den adäquaten mathematischen Ausdruck zu geben und die allgemeinen formalen Grundlagen der neuen Theorie aufzudecken. Man gelangt zu einer folgerichtig aufgebauten Diskontinuumstheorie, für die die klassischen Begriffe nur noch korrespondenzmäßig und als heuristischer Wegweiser von Bedeutung sind, die aber von Anfang an ihre eigenen Wege geht und mit den alten Symbolen einen vollständig neuen Sinn verknüpft. Die prinzipiellen Grundlagen der Quantentheorie haben damit eine ungeahnte Vertiefung erfahren.

Es soll im folgenden auf einen außerordentlich einfachen und schönen Zusammenhang hingewiesen werden, der zwischen der Heisenberg-Born-Jordanschen Theorie und der Theorie der Integralgleichungen herzustellen ist. Wir werden sehen, daß alle Ergebnisse der Theorie auch in Form von Integralgleichungen ausgedrückt werden können, und somit eine Formulierung erfahren, die für den mit analytischen Mitteln zu arbeiten gewohnten Physiker näherliegend erscheinen mag, als die matrizenmäßige Darstellung. Gleichzeitig stellt sich damit auch eine Kontinuumsauffassung ein, die, was die Beschreibung der Tatsachen anbelangt, der Diskontinuumsauffassung gleichberechtigt zur Seite stehen kann, da zwischen beiden Auffassungen eine eindeutige Korrespondenz besteht. Was aber die Deutung der Tatsachen, also das eigentliche

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925.
[2]) M. Born und P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925.

Wesen der Quanten anbelangt, ist es nicht ausgeschlossen, daß die integrale Formulierung sogar der matrizenmäßigen überlegen ist, insofern sie den Vorzug hat, mit der Feldvorstellung unmittelbar vereinbar, ja geradezu auf sie aufgebaut zu sein, während der Diskontinuumsfassung der Begriff des Feldes offenbar fernliegt.

Wir gehen von folgender Überlegung aus. Es sei irgend ein endlicher, abgeschlossener Bereich vorgegeben, von beliebiger Ausdehnung und beliebig vielen Dimensionen. Wir wollen irgend einen Punkt dieses Bereiches, also den Inbegriff aller seiner Koordinaten kurz mit einem Buchstaben, z. B. mit „s“ bezeichnen. In diesem Bereich soll ein vollständiges orthogonales System von Eigenfunktionen $\varphi^i(s)$ gegeben sein, das zu einem nicht ausgearteten symmetrischen Kern $K(s, \sigma) = K(\sigma, s)$ gehören möge.

Es sei nun $f(s, \sigma)$ irgend eine wenigstens stückweise stetige Funktion, die von zwei Punkten des Gebietes s und σ abhängen soll, also den Charakter einer sogenannten „Kernfunktion“ besitze. Betrachten wir diese Funktion nur in ihrer Abhängigkeit von s, indem wir σ festhalten, so können wir eine Entwicklung nach den Eigenfunktionen $\varphi^i(s)$ vornehmen, wobei dann die Entwicklungskoeffizienten noch von σ abhängen. Wir haben also dann eine Reihe von der Form:

$$f(s, \sigma) = \sum a_i(\sigma)\, \varphi^i(s). \tag{1}$$

Nun entwickeln wir auch die Funktionen $a_i(\sigma)$ nach Eigenfunktionen:

$$a_i(\sigma) = \sum a_{ik}\, \varphi^k(\sigma) \tag{2}$$

und erhalten so für unsere Funktion folgende Darstellung:

$$f(s, \sigma) = \sum a_{ik}\, \varphi^i(s)\, \varphi^k(\sigma). \tag{3}$$

Hierbei bestimmen sich die einzelnen a_{ik} durch je eine doppelte Integration über das Gebiet:

$$a_{ik} = \int f(s, \sigma)\, \varphi^i(s)\, \varphi^k(\sigma)\, ds\, d\sigma. \tag{4}$$

Man kann die a_{ik} in Form einer unendlichen quadratischen Matrix nach Zeilen und Kolonnen anordnen. Die Matrix $\boldsymbol{a}$ ist dann als vollständige Repräsentation der Funktion $f(s, \sigma)$ zu betrachten, da bei vorgegebenen a_{ik} die Funktion $f(s, \sigma)$ im Sinne der Formel (3) zusammengebaut werden kann. Andererseits kann aber auch die Funktion $f(s, \sigma)$ als Repräsentation der Matrix $\boldsymbol{a}$ gelten, da man aus ihr durch Integration im Sinne der Formel (4) die Elemente der Matrix unmittelbar berechnen kann.

2. Die den Matritzenoperationen entsprechenden Feldintegrale. Zwischen dem diskontinuierlichen Gebilde einer Matrix

und einer wenigstens im allgemeinen stetigen Funktion $f(s, \sigma)$ besteht somit eine eindeutig festgelegte gegenseitige Korrespondenz. Darüber hinausgehend kann man aber auch sämtlichen Matrizenoperationen, die für die Theorie von Bedeutung sind, korrespondierende Operationen für die entsprechenden Funktionen zuordnen. Wir wollen sie der Reihe nach zusammenstellen.

a) Diagonalsumme einer Matrix. Wir bilden folgendes Integral:

$$\int f(s, s)\, ds = \sum a_{ik} \int \varphi^i(s)\, \varphi^k(s)\, ds = \sum a_{ii}. \tag{5}$$

Es entspricht also der Diagonalsumme das folgende, über das ganze Gebiet erstreckte Feldintegral:

$$\int f(s, s)\, ds. \tag{6}$$

b) Produkt zweier Matrizen. Aus den Funktionen $f(s, \sigma)$ und $g(s, \sigma)$ konstruieren wir durch Integration folgende Funktion:

$$h(s, \sigma) = \int f(s, \tau)\, g(\tau, \sigma)\, d\tau. \tag{7}$$

Wir wollen sie als „Feldprodukt" der beiden Funktionen bezeichnen und schreiben sie in folgender Form:

$$h(s, \sigma) = fg(s, \sigma) \tag{8}$$

Es ist:

$$\left.\begin{aligned} h(s, \sigma) &= \sum a_{ik} b_{mn}\, \varphi^i(s)\, \varphi^n(\sigma) \int \varphi^k(\tau)\, \varphi^m(\tau)\, d\tau \\ &= \sum a_{im}\, b_{mk}\, \varphi^i(s)\, \varphi^k(\sigma), \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

also:

$$c_{ik} = \sum_m a_{im} b_{mk}. \tag{10}$$

Die Matrix der Produktfunktion ist also in der Tat gleich dem Produkt der beiden komponierenden Matrizen.

c) Symbolische Differentiation. Es sei ein Feldprodukt von beliebig vielen Faktoren vorgelegt:

$$P(s, \sigma) = (p\, q\, r \ldots u\, v)(s, \sigma). \tag{11}$$

Wir bilden das Integral:

$$\int P(s, s)\, ds = \int p(s, \alpha)\, q(\alpha, \beta) \ldots u(\lambda, \mu)\, v(\mu, s)\, ds\, d\alpha\, d\beta \ldots d\lambda\, d\mu. \tag{12}$$

Da die Reihe der geklammerten Größen mit denselben Buchstaben aufhört, wie sie angefangen hat, kann man sich offenbar die Faktoren in einem Kreise geordnet denken, und es bleibt gleichgültig, bei welchem Faktor die Reihe angefangen wird. Wir dürfen etwa schreiben:

$$\int (p\, q\, r\, t \ldots u\, v)(s, s)\, ds = \int (r\, t \ldots u\, v\, p\, q)(s, s)\, ds. \tag{13}$$

Nun bilden wir die Variation unseres Integrals, indem wir die eine Funktion — z. B. r — variieren:

$$\delta \int P(s, s)\, ds = \int \delta r(s, \tau)\, (t \ldots u\, v\, p\, q)\, (\tau, s)\, ds. \tag{14}$$

Andererseits wollen wir die durch Variation von r entstehende Variation unseres Integrals in folgender Form schreiben:

$$\delta \int P(s, s)\, ds = \int \left(\delta r \frac{\partial P}{\partial r}\right)(s, s)\, ds. \tag{15}$$

Der Vergleich mit (14) zeigt, daß wir für $\frac{\partial P}{\partial r}$ zu setzen haben:

$$\frac{\partial P}{\partial r}(s, \sigma) = (t \ldots u\, v\, p\, q)\, (s, \sigma). \tag{16}$$

Sind mehrere Faktoren gleich, so haben wir die entsprechenden Produkte für jeden einzelnen Faktor zu bilden und zu summieren.

Vergleichen wir dieses Bildungsgesetz des Differentialquotienten mit der bei Born-Jordan, Kap. I, § 2, für die korrespondierenden Matrizen gegebenen Regel, so erkennen wir unmittelbar die vollständige Übereinstimmung.

d) Die „zeitliche Ableitung“. Die Matrizen $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$, die das dynamische System charakterisieren sollen, werden bei Born und Jordan ursprünglich (s. Kap. II, § 3) als Funktionen der Zeit betrachtet, indem jedes Glied der Matrix den Ausdruck $e^{2\pi i \nu_{ik} t}$ als Faktor enthalten soll. Für eine konsequent durchgeführte Diskontinuumstheorie ist es offenbar nicht zweckmäßig, einen kontinuierlich veränderlichen Parameter und von ihm kontinuierlich abhängende Funktionen einzuführen. In der Tat wird auch im späteren Ausbau der Theorie von dieser zeitlichen Abhängigkeit gar kein Gebrauch gemacht und ihre Einführung hat lediglich den Zweck, um die linken Seiten der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen als „zeitliche Ableitung“ interpretieren zu können. In Wirklichkeit handelt es sich aber bei diesen „Bewegungsgleichungen“ gar nicht um irgend eine „Bewegung“ in dem Sinne des Wortes, als sollte man irgendwelche Größen als Funktionen der Zeit bestimmen, — sie drücken vielmehr Bestimmungsgleichungen für zwei Matrizen aus, deren Elemente als bloße Zahlen herauskommen sollen. Darum ist es unzweckmäßig, von Anfang an von irgend einer „Zeit“ zu reden und es erscheint viel folgerichtiger, die „zeitliche Ableitung“ einer Matrix ihr definitionsmäßig zuzuordnen. Statt „zeitlicher Ableitung“ wollen wir darum auch lieber von der „punktierten Matrix“ sprechen, da wir zu ihrer Bezeichnung den Punkt oben verwenden. Die „punk-

tierte Matrix" $\dot{a}$ entsteht, wenn wir die Elemente a_{ik} der Matrix mit ν_{ik} multiplizieren, wobei die ν_{ik} die quantentheoretischen Frequenzen seien. Bei Born-Jordan kommt noch der Faktor $2\pi i$ hinzu [siehe Gleichung (31)], was aber das unbequeme und überflüssige Auftreten von imaginären Größen zur Folge hat, ohne daß dafür eine innere Notwendigkeit vorliegen würde. Indem wir diesen Faktor weglassen, definieren wir durch unsere „Punktierung" gewissermaßen die Ableitung nach $2\pi i t$ statt nach t.

Da nun die ν_{ik} als Differenzen zweier Terme darzustellen sind:

$$\nu_{ik} = \frac{W_i}{h} - \frac{W_k}{h}, \tag{17}$$

erkennen wir, daß die punktierte Matrix in die Differenz zweier Matrizen zerfällt: bei der ersten sind die Reihen je mit $\frac{W_i}{h}$ multipliziert, bei der zweiten die Kolonnen je mit $\frac{W_k}{h}$. Wir fragen: was entspricht dieser Operation in der funktionalen Darstellung?

Wir bilden aus unserer Funktion $f(s, \sigma)$ und dem zu den Eigenfunktionen $\varphi^i(s)$ gehörenden symmetrischen Kern [1]) $K(s, \sigma)$ folgendes Produkt:

$$\int f(s,\tau) K(\tau,\sigma)\, d\tau = \sum a_{ik} \varphi^i(s) \int \varphi^k(\tau) K(\tau,\sigma)\, d\tau$$
$$= \sum \frac{a_{ik}}{\lambda_k} \varphi^i(s) \varphi^k(\sigma). \tag{18}$$

Ebenso gilt bei umgekehrter Reihenfolge der Faktoren:

$$\int K(s,\tau) f(\tau,\sigma)\, d\tau = \sum \frac{a_{ik}}{\lambda_i} \varphi^i(s) \varphi^k(\sigma). \tag{19}$$

Wir sehen somit, daß die „Punktierung" einer Funktion einfach folgende Operation bedeutet:

$$f(s,\sigma) = (Kf - fK)(s,\sigma). \tag{20}$$

Sie bildet also keine selbständige Operation, sondern geht auf die Multiplikation zurück, wobei als Faktor ein symmetrischer Kern $K(s, \sigma)$ auftritt [2]). Dabei ergibt sich unmittelbar folgender Zusammenhang zwischen den „Eigenwerten" λ_i und den Energieniveaus W_i:

$$\frac{1}{\lambda_i} = \frac{W_i}{h}. \tag{21}$$

[1]) Von der Symmetrieforderung kann auch abgesehen werden. Siehe die Verallgemeinerung auf nichtsymmetrische Kerne im „Nachtrag" I, S. 824.

[2]) Die Gleichung (20), die wir zur Definition der Funktion $f(s, \sigma)$ gewählt haben, korrespondiert den Gleichungen (41) bei Born-Jordan (siehe S. 872),

Die Energieniveaus W_i dividiert durch h entpuppen sich als die Reziproken der Eigenwerte des symmetrischen Kernes $K(s,\sigma)$[1]).

Nachdem wir nun für alle elementaren Matrizenoperationen die korrespondierenden Operationen der integralen Darstellung gefunden haben — wir sehen, es handelt sich jedesmal um die Ausführung einer Feldintegration —, können wir unmittelbar zur Aufstellung der dynamischen Grundgleichungen übergehen.

3. Die dynamischen Grundgleichungen als Integralgleichungen. Da die „Bewegungsgleichungen" in der matrizenmäßigen Form aus einem Variationsprinzip abzuleiten sind, wird dasselbe auch für die Bestimmung der korrespondierenden Funktionen $p(s,\sigma)$ und $q(s,\sigma)$ gelten müssen. Wir denken uns eine „Hamiltonsche Funktion":

$$H(p,q)\,(s,\sigma), \tag{22}$$

gegeben und schreiben folgende Funktion hin:

$$p\,\dot{q}\,(s,\sigma) - H(p,q)\,(s,\sigma), \tag{23}$$

oder im Sinne der Gleichung (20):

$$(p\,K\,q - p\,q\,K)\,(s,\sigma) - H(p,q)\,(s,\sigma). \tag{24}$$

Nun bilden wir folgendes Feldintegral:

$$I = \int \big(p\,K\,q - p\,q\,K - H(p,q)\big)\,(s,s)\,d\,s, \tag{25}$$

und verlangen, daß dieses Integral bei einer freien Variation der Funktionen $p(s,\sigma)$ und $q(s,\sigma)$ zu einem Extremum wird. Es soll also

$$\delta\,I = 0 \tag{26}$$

sein, für jedes $\delta\,p$ und $\delta\,q$.

---

wenn man nur die dort eingeführte „normalisierte" Hamiltonsche Funktion $H(p,q)\,(s,\sigma)$ gleich $h\,K(s,\sigma)$ setzt. (Der Faktor $2\pi i$ fällt weg, weil wir ihn bereits in die Definition von $\dot{f}$ mit hineingenommen haben.) In der Tat hat die Matrix $\boldsymbol{H}$ die Eigenschaft, eine Diagonalmatrix zu sein, mit Diagonalgliedern, deren Wert gleich W_i ist. Vergleichen wir diese Matrix mit der Matrix des Kernes $K(s,\sigma)$ (Bilinearformel!) unter Berücksichtigung der Gleichung (21), so sehen wir in der Tat, daß die Beziehung

$$\boldsymbol{H} = h\,\boldsymbol{K}$$

gilt. Man kann diesen Zusammenhang direkt zur Definition der „normalisierten" Hamiltonschen Funktion benutzen: „Zu jeder vorgelegten Hamiltonschen Funktion $H^*(p,q)\,(s,\sigma)$ läßt sich eine Hamiltonsche Funktion $H(p,q)\,(s,\sigma)$ finden, mit der Eigenschaft, daß sie bis auf den Faktor h mit dem Kern $K(s,\sigma)$ identisch wird, wenn man in ihr für p und q Funktionen einsetzt, die den Bewegungsgleichungen und der Quantenbedingung genügen."

[1]) Eigentlich müßte auf der rechten Seite der Gleichung (21) noch $+$ const stehen. Man kann aber die Energieniveaus W_i, die ja nur bis auf eine additive Konstante bestimmt sind, so normieren, daß dieses Glied gleich 0 wird.

Variieren wir vorerst die Funktion p. Dann ist

$$\delta I = \int \delta p(s,\tau)\left(Kq - qK - \frac{\partial H}{\partial p}\right)(\tau,s)\,d\tau. \tag{27}$$

Variieren wir andererseits die Funktion q. Hier müssen wir in den ersten zwei Gliedern eine zyklische Vertauschung vornehmen und finden dann:

$$\delta I = \int \delta q(s,\tau)\left(pK - Kp - \frac{\partial H}{\partial q}\right)(\tau,s)\,d\tau. \tag{28}$$

Soll das δI bei beliebigen δp und δq verschwinden, so müssen offenbar ihre Faktoren unter dem Integralzeichen identisch verschwinden, und wir finden also als bestimmende Gleichungen für die Funktionen $p(s,\sigma)$ und $q(s,\sigma)$ folgende Integralgleichungen:

$$\left.\begin{aligned}(Kq - qK)(s,\sigma) &= \frac{\partial H}{\partial p}(s,\sigma),\\ (Kp - pK)(s,\sigma) &= -\frac{\partial H}{\partial q}(s,\sigma).\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

4. Die Quantenbedingung. Außer den dynamischen Grundgleichungen gehört noch die Quantenbedingung zu den wesentlich konstituierenden Bestandteilen der neuen Theorie. Sie lautet nach Born-Jordan [siehe Gleichung (38) auf S. 871]:

$$\boldsymbol{pq - qp = \frac{h}{2\pi i}\,1}.$$

Um sie auf die integrale Form zu bringen, brauchen wir nur die der Einheitsmatrix $\boldsymbol{1}$ entsprechende Funktion $E(s,\sigma)$ aufzusuchen. Die Einheitsmatrix enthält in der Diagonale lauter 1, sonst überall 0, es korrespondiert ihr also folgende Funktion:

$$E(s,\sigma) = \sum \varphi^i(s)\,\varphi^i(\sigma). \tag{30}$$

Es ist dies der sogenannte „Einheitskern".

Der Born-Jordanschen Quantenbedingung entspricht also bei uns folgende Integralgleichung:

$$(pq - qp)(s,\sigma) = h\,E(s,\sigma). \tag{31}$$

Vom Faktor $2\pi i$ haben wir uns nämlich schon bei der Definition der „punktierten" Funktion frei gemacht.

Der Einheitskern zeigt nun folgendes merkwürdige Verhalten. Er verschwindet überall, wo $\sigma \neq s$ ist. Er wird in dem Punkt $\sigma = s$ unendlich, und zwar so, daß

$$\lim_{\varepsilon = 0} \int E(s, s+\varepsilon)\,d\varepsilon = 1 \tag{32}$$

wird. Also haben wir für die Funktion $pq - qp$:

$$(pq - qp)(s, \sigma) = 0, \quad \text{wenn } \sigma \neq s, \tag{33}$$
$$= \infty, \quad \text{„} \quad \sigma = s.$$

Wir ersehen daraus, daß die Funktionen p und q nicht überall im ganzen Gebiet endlich bleiben können, da sonst auch ihre Produkte pq und qp überall endlich wären und kommen so zur folgenden interessanten Konsequenz: **Wenn die Funktionen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ überall endlich bleiben sollen, so kann die Born-Jordansche Quantenbedingung nicht mit voller Schärfe, sondern nur mit beliebiger Annäherung gültig sein.**

Die Aussage der Gleichung (31) können wir nämlich praktisch äquivalent auch durch die folgende ersetzen. Wir betrachten die Funktion $(pq - qp)(s, \sigma)$ in ihrer Abhängigkeit vom Punkt σ, indem wir dem Punkt s eine fixe Lage geben. Es soll dann die fragliche Funktion im ganzen Gebiet verschwinden, mit Ausnahme einer sehr kleinen Kugel, die um den Punkt s geschlagen wird. Innerhalb dieser Kugel soll sie den konstanten Wert h/ε annehmen, wenn ε das Volumen der Kugel bedeutet. In dieser Formulierung ist die Born-Jordansche Quantenbedingung nur näherungsweise erfüllt, aber die Funktionen p und q brauchen jetzt nirgends ins Unendliche zu wachsen [1]).

Übrigens läßt sich auch die „scharfe" Born-Jordansche Quantenbedingung in einer Form aussprechen, in der das singuläre Verhalten des Einheitskerns umgangen wird. Wir führen zu diesem Zweck eine Multiplikation mit dem Kern $K(s, \sigma)$ aus und erhalten dann die Quantenbedingung in Form folgender Integralgleichung:

$$(K\,p\,q - K\,q\,p)(s, \sigma) = h\,K(s, \sigma). \tag{34}$$

5. **Vergleich der feldmäßigen Darstellung mit der matrizenmäßigen.** Infolge der gegenseitig eindeutigen Beziehung, die zwischen den Matrizen und den in unserer Darstellung benutzten Kernfunktionen bestehen, ist es für die formale Behandlung der Probleme durchaus gleichgültig, ob man die Grundgleichungen in Form von Integralgleichungen hinschreibt, wie wir es hier getan haben, oder ob man unmittelbar die aufbauenden Koeffizienten zum Ausgangspunkt wählt und die entsprechenden Matrizengleichungen in Anwendung bringt. Je nach Art des mathematischen Problems dürfte die eine oder die andere Darstellung vorzuziehen sein. Für das prinzipielle Verständnis der Quanten-

[1]) Siehe aber eine andere Schwierigkeit der Quantenbedingung im „Nachtrag" II, S. 827.

probleme dagegen beobachten wir zwischen den beiden Auffassungen dennoch in einer Beziehung einen wesentlichen Unterschied. Bei der matrizenmäßigen Darstellung wird das Problem vollständig determiniert, wenn eine bestimmte Hamiltonsche Funktion gegeben ist. Das genügt zur Berechnung der Matrizen $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$, zu denen allerdings noch die Werte W_i hinzukommen. Auch diese werden aber festgelegt, wenn man noch die Quantenbedingung zur Hilfe nimmt. Bei der feldmäßigen Darstellung konnten wir ebenfalls von einem Hamiltonschen Prinzip als Wirkungsprinzip ausgehen. In dieses Prinzip fließt aber außer der Hamiltonschen Funktion als wesentlich konstituierender Bestandteil auch noch ein symmetrischer Kern $K(s, \sigma)$ ein. Dieser Kern muß von außen her in das Problem hineingebracht werden; das Hamiltonsche Prinzip und die aus ihm folgenden dynamischen Gleichungen können lediglich nur zur Bestimmung der Funktionen p und q, die bei Ausführung der Variation als die unbekannten Funktionen gelten, dienen, während der Kern $K(s, \sigma)$ a priori fest gegeben sein muß. Hier wird also das Problem erst dadurch determiniert, daß man außer der Form der Hamiltonschen Funktion auch noch den Kern $K(s, \sigma)$ angibt. Für die matrizenmäßige Auffassung kommt es allein auf die Eigenwerte dieses Kernes an, während das zu ihm gehörende orthogonale Eigenfunktionensystem vollständig unbestimmt bleibt. Es liegt dies an der Eigenart der erhaltenen Integralgleichungen, die nämlich auch für einen anderen Kern mit anderen Eigenfunktionen — jedoch ohne Veränderung der Eigenwerte — invariant bestehen bleiben, wenn man die dem neuen Kern entsprechenden Funktionen p und q aus den früheren Entwicklungskoeffizienten a_{ik} im Sinne der Gleichung (3) zusammenbaut, wobei man nur die früheren Eigenfunktionen $\varphi^i(s)$, $\varphi^k(\sigma)$ durch die neuen ersetzen muß. Betrachtet man das orthogonale Funktionensystem $\varphi^i(s)$ gewissermaßen als „Koordinaten" des Kernes, so könnte man sagen, daß unsere Gleichungen beliebigen „orthogonalen Koordinatentransformationen" gegenüber invariant bleiben. Man kann also aus den Matrizengleichungen niemals etwas über die aufbauenden Funktionen $\varphi^i(s)$ aussagen.

Daraus ergibt sich für die prinzipielle Bewertung der beiden Auffassungen folgendes Bild. Sind alle physikalischen Tatsachen von der Beschaffenheit, daß sie uns prinzipiell immer nur die Koeffizienten der Matrizen liefern können, so gebührt der matrizenmäßigen Darstellung der Vorzug (wenigstens vom positivistischen Standpunkt aus!), weil sie kein prinzipiell unerreichbares Element in die Beschreibung der Tatsachen hineinbringt. Die Sachlage ändert sich aber, wenn dem Kern eine physi-

kalische Bedeutung zukommt. In diesem Falle muß die feldmäßige Darstellung als die adäquatere gelten, weil die matrizenmäßige Formulierung insofern weniger liefert, als sie nur die Eigenwerte des Kernes geben kann, das System der Eigenfunktionen aber unbestimmt läßt.

Trifft die zweite Alternative zu, so muß der Kern auf irgend einem Wege — z. B. durch eine Differentialgleichung — schon im voraus gegeben sein. Das müßte sich aber dann jedenfalls nicht nur auf seine Eigenfunktionen, sondern auch noch auf seine Eigenwerte beziehen. Die dynamischen Gleichungen würden nun zur Bestimmung der Funktionen p und q dienen und damit wäre das Problem bereits gelöst. Das Einsetzen der Lösung in die Quantenbedingung würde lediglich zu einer Identität führen. In dieser Auffassung hat also die Quantenbedingung gar nicht als ein ergänzendes Seitenstück zu den dynamischen Gleichungen zu gelten, sondern sie tritt gewissermaßen als eine innere Eigenschaft des Kernes auf. Und zwar handelt es sich um eine bloße Eigenschaft der Eigenwerte, derart, daß diese Beziehung auch zu ihrer Berechnung dienen kann, obwohl sie von einer ganz anderen, wenn auch vorerst noch unbekannten Seite her definiert sind.

Daß diese Auffassung nicht ungerechtfertigt ist, erkennt man auch folgendermaßen. Die „Bewegungsgleichungen" bilden eine zweifach unendliche Mannigfaltigkeit zur Bestimmung der Matrizen $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$, entsprechend den ∞^2 Gliedern dieser Matrizen. Dabei treten in ihnen auch die Eigenwerte λ_i (oder die eng mit diesen zusammenhängenden Größen W_i) auf, die eine einfach unendliche Zahlenfolge bilden. Man bekommt also gewissermaßen die p_{ik} und q_{ik} als Funktionen der λ_i. Nun kommt die Quantenbedingung, um die Größen λ_i festzusetzen. Und in der Tat bedeutet die Quantenbedingung eine nur einfach unendliche Folge von Gleichungen, da die Matrix $\boldsymbol{pq} - \boldsymbol{qp}$ bereits infolge der Bewegungsgleichungen eine Diagonalmatrix ist, und die Quantenbedingung lediglich den Wert der Diagonalglieder festlegt.

In der feldmäßigen Formulierung der neuen Mechanik erscheint ein skalares Feldintegral als oberstes Wirkungsprinzip und entspricht in dieser Beziehung vollständig dem, was wir von jeder Feldtheorie her gewohnt sind. Auch das Auftreten einer Kernfunktion $K(s, \sigma)$ ist noch nicht als eine prinzipiell neue Erscheinung zu betrachten, die nicht ihre natürliche Interpretation finden könnte. Denken wir uns z. B. den Fall, daß die Ladungsverteilung bzw. die Stromdichteverteilung im elektromagnetischen Felde aus einem Wirkungsprinzip bestimmt werden soll, in das auch noch das elektromagnetische Vektorpotential mit hineinfließt. Es muß dann

dieses Potential mit Hilfe eines symmetrischen Kernes aus der Ladungsverteilung quellenmäßig dargestellt werden. Der Kern wird dabei durch die Feldgleichungen konstituiert, die das Vektorpotential mit der Ladungsverteilung verknüpfen. — In einer Untersuchung des Verfassers über das Wirkungsprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie[1]) tritt in der Wirkungsfunktion ebenfalls ein aufbauender symmetrischer Kern auf. Betrachtet man nämlich die Materie als den eigentlichen Ursprung des Feldes, so müssen die Krümmungskomponenten als die primär zu variierenden Funktionen gelten, und es muß die Variation des metrischen Fundamentaltensors g_{ik} auf die Variation der R_{ik} zurückgeführt werden, wieder mit Hilfe einer quellenmäßigen Feldintegration. Auch hier sind es die Feldgleichungen, die den aufbauenden Kern determinieren.

Allerdings handelt es sich hier nicht um einen skalaren, sondern um einen „tensoriellen Kern", der von beiden Punkten des Gebietes: s und σ, in einer tensoriellen Art abhängt. Beim elektromagnetischen Problem handelt es sich in ähnlicher Weise um einen „vektoriellen Kern". Die allgemeinen Grenzen der hier dargelegten Theorie sind aber so weit gesteckt, daß sie sich unmittelbar auch auf vektorielle oder beliebige tensorielle Kerne übertragen läßt. Es müssen dann auch die gesuchten Funktionen p und q Kerne von derselben Beschaffenheit bedeuten.

Nehmen wir z. B. den Fall eines vektoriellen Kernes. Wir bezeichnen ihn mit $K_\alpha(s,\sigma)_\beta$, wobei der Index α zum Punkt s, der Index β zum Punkt σ gehören soll, um anzudeuten, daß die Abhängigkeit von beiden Punkten eine vektorielle ist. Die Symmetriebedingung lautet jetzt:

$$K_\alpha(s,\sigma)_\beta = K_\beta(\sigma,s)_\alpha \tag{35}$$

Zu einem solchen Kern gehört ein unendliches System von „Eigenvektoren", und es kann nun irgend eine „vektorielle Kernfunktion" $f_\alpha(s,\sigma)_\beta$ nach den Eigenvektoren entwickelt werden, analog zu Gleichung (3), im Sinne folgender Darstellung:

$$f_\alpha(s,\sigma)_\beta = \sum a_{ik}\, \varphi^i(s)_\alpha\, \varphi^k(\sigma)_\beta . \tag{36}$$

[Für die Eigenvektoren haben wir die Bezeichnung $\varphi^i(s)_\alpha$ gewählt.] Zwischen Matrizen und Kernfunktionen besteht also auch hier wieder eine eindeutige Zuordnung. Der „Diagonalsummenbildung" entspricht jetzt folgendes Feldintegral:

$$\int f_{\mu\nu}(s,s)\, g^{\mu\nu}\, ds, \tag{37}$$

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 163, 1925.

wenn g_{ik} den metrischen Fundamentaltensor bedeutet. Über die Indizes μ und ν muß dabei summiert werden. Das „Feldprodukt" zweier Funktionen ist folgendermaßen zu bilden:

$$h_{\alpha}(s, \sigma)_{\beta} = \int f_{\alpha}(s, \tau)_{\mu} g_{\nu}(\tau, \sigma)_{\beta} g^{\mu\nu} d\tau. \tag{38}$$

Die dynamischen Grundgleichungen und die Quantenbedingung ergeben sich wieder in Form von Integralgleichungen, die aber jetzt zur Klasse der „vektoriellen" oder im allgemeinen „tensoriellen Integralgleichungen" gehören, wie dieselben vom Verfasser bei einer anderen Gelegenheit untersucht wurden[1]). Die allgemeine Theorie läßt sich also auch auf vektorielle oder tensorielle Felder ohne jede Schwierigkeit ausdehnen.

Das, was in der neuen Theorie eigentümlich anmutet und von unseren gewohnten Anschauungen abweicht, ist der Umstand, daß die durch das Wirkungsprinzip zu bestimmenden Funktionen keine Funktionen im gewöhnlichen Sinne sind, sondern sogenannte „Kernfunktionen", die von zwei Punkten des Gebietes abhängen. Wie das physikalisch zu verstehen ist, darüber läßt sich vorerst gar nichts sagen[2]) und erst die weitere Verfolgung des Problems wird uns über die Zuordnung der vorerst rein formalen Theorie zur Welt der Erscheinungen nähere Aufschlüsse geben können. Soviel glauben wir aber doch aus der Möglichkeit, die ganze Theorie mit unseren feldmäßigen Vorstellungen in volle Übereinstimmung zu bringen, folgern zu dürfen, daß die Modifikationen, die wir an unseren klassischen Anschauungen vorzunehmen haben, um zum Verständnis der Quantenprobleme zu gelangen, auf einer ganz anderen Linie liegen müssen, als daß sie etwa durch den Gegensatz zwischen Kontinuum und Diskontinuum zu charakterisieren wären und daß die Lösung des Quantengeheimnisses kaum irgend etwas mit einer quantenmäßigen Umdeutung der Geometrie oder der Infinitesimalrechnung zu tun haben dürfte.

---

[1]) „Über tensorielle Integralgleichungen", Math. Ann. **95**, 143, 1925.

[2]) Es muß aber bemerkt werden, daß die Kernfunktionen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ dem dynamischen System als Gesamtheit aller möglichen Zustände zugeordnet sind, während ein bestimmter wiklicher Quantenzustand durch die gewöhnlichen Feldfunktionen $p_i(s)$ und $q_i(s)$ charakterisiert wird, die aus den aufbauenden Kernen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ durch folgende Feldintegration hervorgehen:

$$\left.\begin{aligned} p_i(s) &= \int p(s, \sigma)\, \varphi^i(\sigma)\, d\sigma, \\ q_i(s) &= \int q(s, \sigma)\, \varphi^i(\sigma)\, d\sigma. \end{aligned}\right\}$$

Zu jeder Eigenfunktion $\varphi^i(s)$ gehört also ein bestimmter Quantenzustand des Systems.

Nachtrag bei der Korrektur.

I. Verallgemeinerter Zusammenhang zwischen einer Matrix und einer Kernfunktion. Den Zusammenhang zwischen einer Matrix $\boldsymbol{a}$ und einer Kernfunktion $f(s, \sigma)$ haben wir durch ein orthogonales Funktionensystem $\varphi^i(s)$ hergestellt im Sinne der Formel (3). Die Theorie läßt aber eine wesentliche Verallgemeinerung zu, die geeignet erscheint, in die obwaltenden Verhältnisse einen tieferen Einblick zu gewähren und außerdem den Vorzug hat, die Sonderstellung der symmetrischen Kerne aufzuheben, bzw. ihre speziellen Eigenschaften auch auf allgemeine Kerne zu übertragen.

Außer dem einen Funktionensystem $\varphi^i(s)$ wollen wir noch ein zweites System $\psi_i(s)$ ins Auge fassen. (Wir werden später sehen, warum es zweckmäßig ist, den Index i einmal hoch, einmal tief zu setzen.) Wir bezeichnen die Elemente der Matrix $\boldsymbol{a}$ mit a_i^k und definieren nun die ihr zugeordnete Funktion $f(s, \sigma)$ folgendermaßen:

$$f(s, \sigma) = \sum a_i^k \varphi^i(s) \psi_k(\sigma). \tag{39}$$

Die Funktionen $\varphi^i(s)$ und $\psi_i(s)$ brauchen jetzt nicht untereinander orthogonal zu sein. Damit aber den Matrizenoperationen auch jetzt dieselben Feldintegrale entsprechen, wie wir sie oben festgesetzt haben (siehe Kap. 2), müssen die beiden Funktionensysteme folgendermaßen miteinander „gekoppelt" sein:

$$\left.\begin{aligned} \int \varphi^i(s) \psi_k(s)\, ds &= 0 \quad (i \neq k) \\ \int \varphi^i(s) \psi_i(s)\, ds &= 1 \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Sind die beiden Systeme identisch, so gehen diese Gleichungen offenbar in die bekannten Orthogonalitäts- und Normierungsbeziehungen für das einzige System $\varphi^i(s)$ über.

Die Verallgemeinerung, die wir hier vorgenommen haben, führt von der Eigenfunktionentheorie symmetrischer Kerne hinüber zur entsprechenden Theorie bei allgemeinen unsymmetrischen Kernen. Haben wir einen Kern $K(s, \sigma)$, für den die Symmetriebedingung $K(s, \sigma) = K(\sigma, s)$ nicht gilt, so kann man außer dem einen Eigenfunktionensystem $\varphi^i(s)$ — welches also durch die Gleichungen

$$\varphi^i(s) - \lambda_i \int K(s, \sigma) \varphi^i(\sigma)\, d\sigma = 0 \tag{41}$$

definiert ist — noch ein zweites bilden, das zum „transponierten" Kern

$$K'(s, \sigma) = K(\sigma, s)$$

gehören soll:

$$\psi_i(s) - \lambda_i \int K(\sigma, s)\, \psi_i(\sigma)\, d\sigma = 0. \tag{41'}$$

Die Eigenwerte λ_i sind in beiden Fällen dieselben. Man kann leicht zeigen, daß die zu zwei verschiedenen Eigenwerten λ_i und λ_k gehörenden Funktionen φ^i und ψ_k durch die Beziehung

$$\int \varphi^i(s)\, \psi_k(s)\, ds = 0$$

miteinander verbunden sind. Die noch freibleibende Normierung können wir dann durch die Gleichung

$$\int \varphi^i(s)\, \psi_i(s)\, ds = 1$$

vornehmen, wobei allerdings der eine von den zwei Normierungsfaktoren noch beliebig zu wählen ist. Wir erkennen aus den letzten zwei Gleichungen, daß die für unsere Zwecke in Frage kommenden Funktionen $\varphi^i(s)$ und $\psi_i(s)$ nichts anderes sind, wie die zwei Reihen von Eigenfunktionen, die zu einem allgemeinen Kern $K(s, \sigma)$ gehören.

Wir hatten schon oben darauf hingewiesen, daß für die matrizenmäßige Formulierung der Theorie es durchaus gleichgültig bleibt, aus welchen Eigenfunktionen der symmetrische Kern $K(s, \sigma)$ aufgebaut ist, nur seine Eigenwerte λ_i sind für diese Darstellung von Bedeutung. Dasselbe können wir nun auch von unserem allgemeinen Kern sagen. Wir dürfen also von dem Funktionensystem $\varphi^i(s)$ zu einem neuen System $\bar{\varphi}^i(s)$ übergehen, indem wir etwa setzen:

$$\bar{\varphi}^i(s) = \sum \alpha^i_m\, \varphi^m(s). \tag{42}$$

In analoger Weise transformieren wir gleichzeitig auch die Funktionen $\psi_i(s)$:

$$\bar{\psi}_i(s) = \sum \beta^m_i\, \psi_m(s). \tag{42'}$$

Damit aber nun die Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen (40) auch im neuen System erfüllt bleiben, müssen, wie leicht ersichtlich, zwischen den α- und β-Größen folgende Bedingungsgleichungen bestehen:

$$\left.\begin{aligned} \sum_m \alpha^i_m\, \beta^m_k &= 0 \quad (i \neq k) \\ \sum_m \alpha^i_m\, \beta^m_i &= 1 \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Daraus folgt sofort, daß der Ausdruck $\sum \varphi^i(s)\, \psi_i(s)$ eine Invariante der Transformation ist:

$$\sum \bar{\varphi}^i(s)\, \bar{\psi}_i(s) = \sum \varphi^i(s)\, \psi_i(s). \tag{44}$$

Dieses Resultat können wir auch in folgender Form aussprechen: Wenn wir von einem Eigenfunktionensystem durch eine lineare Transformation zu einem anderen übergehen, so transformiert sich die eine, bzw. andere Reihe von Eigenfunktionen wie die kovarianten, bzw. kontravarianten Komponenten eines Vektors in einem unendlich vieldimensionalen Raume.

Dadurch rechtfertigt sich in der Tat die Unterscheidung der beiden Funktionensysteme $\varphi^i(s)$ und $\psi_i(s)$ durch Hoch- bzw. Tiefstellung des Index und wir wollen die Funktionen φ^i als die „kontravarianten", die Funktionen ψ_i als die „kovarianten Funktionen" bezeichnen [1]). Dementsprechend erscheinen dann die Elemente a_i^k der Matrix als die gemischten Komponenten eines Tensors zweiter Ordnung in einem unendlich vieldimensionalen Raume.

Durch den Übergang zu nicht-symmetrischen Kernen sind wir nun nicht mehr an orthogonale Transformationen allein gebunden, (bei denen die Unterscheidung zwischen kovariant und kontravariant belanglos wird), es stehen uns vielmehr jetzt allgemeine lineare Transformationen zur Verfügung und wir können auch einen nicht-symmetrischen Kern durch eine „Hauptachsentransformation" in die orthogonale Form bringen. Dabei treten gerade die Eigenfunktionen des Kernes in Wirkung. Wir haben als Verallgemeinerung der bei symmetrischen Kernen geltenden „Bilinearformel" folgende Beziehung:

$$K(s, \sigma) = \sum \frac{\varphi^i(s)\,\psi_i(\sigma)}{\lambda_i}. \tag{45}$$

Will man eine Funktion $f(s)$ nach den kontravarianten Funktionen eines nicht-symmetrischen Kernes entwickeln — vorausgesetzt, daß diese Entwicklung überhaupt möglich ist —, so gilt folgende Formel:

$$f(s) = \sum \left(\int f(\sigma)\,\psi_i(\sigma)\,d\sigma \right) \varphi^i(s). \tag{46}$$

Ganz analog gebaut ist die Formel, die die Entwicklung nach den kovarianten Funktionen angibt.

Die in der Quantenmechanik auftretenden Funktionen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ haben die Eigenschaft, bei Vertauschung von s und σ in den konjugiert komplexen Wert überzugehen. Bei solchen Kernen sind die kovarianten Eigenfunktionen einfach die kontravarianten mit komplex konjugiertem Werte. Die Eigenwerte solcher Kerne sind immer reell.

[1]) Von einer Maßbestimmung ist hier nicht die Rede. Es bleibt sich gleich, welche Reihe wir als kovariant bzw. als kontravariant bezeichnen; nur ihre gegenseitige Transformation steht im Verhältnis kovariant zu kontravariant zueinander.

II. Zur Quantenbedingung. Die Methoden der Integralgleichungstheorie weisen von Anfang an die charakteristische Eigentümlichkeit auf, unendliche Matrizen als Grenzfälle von endlichen zu betrachten und sie durch solche sukzessive zu approximieren. Auch für unsere Theorie wird eine solche endliche Approximation durchführbar sein, wenn der Kern $K(s, \sigma)$ die Eigenschaft hat, daß in seiner Bilinearentwicklung die Glieder von irgend einem hohen λ_n an praktisch zu vernachlässigen sind. Das ist in der Tat immer der Fall, wenn die Bilinearreihe gleichmäßig konvergiert. Hierzu ist jedenfalls erforderlich, daß die λ_n von irgend einem hohen n angefangen gleichmäßig gegen Unendlich streben sollen. Da, wie wir sahen, die Reziproken der λ_i (von einem universellen Faktor abgesehen) nichts anderes sind, als die Energieniveaus der einzelnen Quantenzustände, bedeutet diese Bedingung also, daß die Terme W_i für große Quantenzahlen gegen Null streben müssen. Das finden wir in den Spektralserien, wo die W_n von der Größenordnung $\frac{1}{n^2}$ sind, auch in der Tat erfüllt. Bei dem von Heisenberg und Born-Jordan behandelten Beispiel des linearen Oszillators hingegen treten ganz andere Verhältnisse auf. Hier wachsen die Energieniveaus für große Quantenzahlen ins Unendliche. Unter solchen Umständen läßt sich aber überhaupt kein Kern $K(s, \sigma)$ konstruieren, der das System in seiner Gesamtheit charakterisieren könnte. Die hier sich offenbarende mathematische Schwierigkeit dürfte kaum einer Unangemessenheit der Methode zuzuschreiben sein, — sie wird vielmehr auf eine auch vom physikalischen Standpunkt aus gerechtfertigte Unzulänglichkeit hinweisen. Unendlich große Energieniveaus sind jedenfalls auch physikalisch sinnlos. Hier sehen wir aber, daß wir auch beliebig ins Unendliche wachsende Energieniveaus ausschalten müssen. Wo wir eine Grenze des Systems zu setzen haben, ist a priori nicht einzusehen [1]), aber auch praktisch belanglos. Auf was es prinzipiell ankommt, ist vielmehr folgendes. Es ist für die neue Quantenmechanik charakteristisch, daß sie die einzelnen Quantenzustände nicht unabhängig voneinander determiniert, sondern das dynamische System als Ganzes festlegt. Die Quantenzustände sind gewissermaßen „gekoppelt" untereinander. Es ist aber sehr plausibel anzunehmen, daß diese Kopplung schließlich umso schwächer wird, je weiter die Quantenzahlen auseinanderliegen. D. h.

[1]) In einem sphärisch geschlossenen Raume wird diese Grenze schon durch die endliche Ausdehnung des Systems bedingt.

wir werden annehmen dürfen, daß die Quantenzustände mit hohen Quantenzahlen die Zustände niedriger Ordnung nicht mehr wesentlich beeinflussen. Dann muß es aber möglich sein, eine asymptotische Darstellung des Systems mit beliebiger Näherung auch dann zu bekommen, wenn wir alle Größen, die für die sehr hohen Quantenzustände charakteristisch sind, überhaupt weglassen. Das bedeutet aber gerade eine Approximation eines unendlichen Systems von Elementen durch ein endliches System von solcher Natur, wie wir es auch vom mathematischen Standpunkt aus anzustreben haben.

Nun sind ja die „Bewegungsgleichungen" an und für sich schon von der Beschaffenheit, daß es ganz gleichgültig ist, ob wir endliche oder unendliche Matrizen voraussetzen. Wir brauchen nur das Eigenfunktionensystem des Kernes $K(s, \sigma)$ von irgend einem Index n angefangen abzubrechen, dann enthalten auch die Matrizen p_i^k und q_i^k keine Elemente, deren i oder k über n hinausgehen würde.

Wenn wir aber zur Formulierung der Quantenbedingung kommen, so stoßen wir auf eine Schwierigkeit. Wir haben schon früher darauf hingewiesen, daß die „scharfe" Born-Jordansche Quantenbedingung mit überall endlich bleibenden p- und q-Funktionen nicht zu vereinbaren ist. Für die asymptotische Annäherung durch endlich viele Entwicklungsglieder würde aber aus diesem Umstand noch keine Schwierigkeit erwachsen. Man könnte ja auch für endliche $\boldsymbol{p}_n$ und $\boldsymbol{q}_n$ Matrizen die Quantenbedingung in der Form:

$$\frac{1}{h}(\boldsymbol{p}_n \boldsymbol{q}_n - \boldsymbol{q}_n \boldsymbol{p}_n) = \boldsymbol{1} \tag{47}$$

hinschreiben. Das würde aber sofort zu einem Widerspruch führen, wie er sich besonders deutlich zeigt, wenn man etwa vorerst durch eine Hauptachsentransformation die Matrix $\boldsymbol{q}_n$ in die Orthogonalform bringt. Dann stehen nämlich auf der linken Seite in der Diagonale notwendigerweise lauter Nullen, während die rechte Seite lauter 1 fordern würde.

In der Tat ist ja der Widerspruch nicht zu vermeiden, da die Diagonalsumme auf der linken Seite verschwinden muß, gilt doch unter allen Umständen für das Feldintegral

$$\int (p\,q - q\,p)(s, s)\,ds = 0. \tag{48}$$

Auf der rechten Seite hingegen ergibt sich n, wenn n die Anzahl der Reihen und Kolonnen der approximierenden Matrizen $\boldsymbol{p}_n$ und $\boldsymbol{q}_n$ bezeichnet.

Um diesen Widerspruch zu heben, versuchen wir, die Verhältnisse etwa am Beispiel des harmonischen Oszillators aufzuklären. Setzen wir

hier für p_i^k und q_i^k die von Heisenberg oder von Born-Jordan gefundenen Werte in die endliche Matrix mit $i, k \leqq n$ ein, so finden wir, daß bei Bildung der Produktdifferenz $\frac{1}{h}(p_n' q_n - q_n p_n)$ in der Diagonale überall 1 zu stehen kommt, jedoch mit Ausnahme des untersten (n-ten) Elementes, an dessen Stelle $1 - n$ steht. Die Diagonalsumme wird durch dieses letzte Glied in der Tat auf Null gebracht. Man könnte also geneigt sein, aus diesem Beispiel schließend der Quantenbedingung folgende Form zu geben:

$$\frac{1}{h}(p\,q - q\,p)(s, \sigma) = \lim_{n \to \infty}\left[\left(\sum_{i=1}^{n} q^i(s)\,\psi_i(\sigma)\right) - n\,q^n(s)\,\psi_n(\sigma)\right]. \quad (49)$$

Diese Formulierung ist aber offenbar gänzlich unbefriedigend, da dabei ein Quantenzustand — nämlich der n-te — gegenüber allen anderen ausgezeichnet würde, und zwar in einem unverhältnismäßig starkem Maße.

So stellt sich also folgende Frage ein: Wie müßte die Born-Jordansche Quantenbedingung ohne Bevorzugung irgend eines Quantenzustandes so abgeändert werden, daß eine sukzessive Approximation des unendlichen Systems durch endliche Systeme ermöglicht würde — die Diagonalsumme der fraglichen Matrix also nicht gegen Unendlich, sondern gegen Null strebte?

Auf diese Frage kann naturgemäß im jetzigen Stadium der Untersuchung, wo uns der innere Geist der vorerst rein formal entwickelten Gleichungen noch gänzlich unbekannt ist, keine befriedigende Antwort erteilt werden. Wir möchten nur an einem Beispiel wenigstens die prinzipielle Möglichkeit zu einer Modifikation von der verlangten Art zeigen. Wir erinnern an eine elementare trigonometrische Summenformel [1]):

$$\frac{1}{2} + \sum_{1}^{n} \cos n\,x = \frac{\sin(n + \frac{1}{2})\,x}{2 \sin \frac{1}{2} x}.$$

Setzen wir $x = \frac{\pi}{n + \frac{1}{2}}$, so verschwindet die Summe auf der linken Seite. Wir brauchen also auf der rechten Seite der Gleichung (47) in der Diagonale an Stelle von 1 nur die Größen:

$$\frac{1}{2n} + \cos\frac{k\pi}{n + \frac{1}{2}} \qquad (k = 1, 2, \ldots, n)$$

[1]) Siehe z. B. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik 1, 48. Berlin, Springer, 1924.

der Reihe nach einzusetzen, um eine Formulierung der Quantenbedingung zu gewinnen, die für endliche Systeme keinen Widerspruch enthält. Dabei kann n immer so hoch gewählt werden, daß die Abweichung von der Born-Jordanschen Formulierung bis zu beliebig hohen Gliedern k beliebig klein bleibt.

Die Anführung dieses Beispiels, dem ein innerer Wahrheitswert sicher nicht zukommt, sollte nur den Zweck verfolgen, darauf hinzuweisen, daß die hier vorhandene Schwierigkeit zumindest prinzipiell nicht unlösbar ist.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, Dezember 1925.

Über den Elektronendrehimpuls rotierender Moleküle[1]).

Von **Hans Lessheim** in Breslau.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 6. November 1925.)

Das Verhalten rotierender Moleküle mit einem Elektronenimpulsmoment im elektrischen Felde, speziell die Ablenkung eines Molekülstrahles im inhomogenen Felde, wird betrachtet und bis zur zweiten Näherung berechnet. Ferner wird versucht, den Abfall der Rotationswärme des Wasserstoffs unter Berücksichtigung des Elektronendrehimpulses zu verfolgen; doch führt keine der so berechneten neun Kurven zu einem befriedigenden Ergebnis.

In der Theorie der Bandenspektren und bei den damit zusammenhängenden Problemen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Existenz eines — möglicherweise auch entgegen den Regeln der klassischen Mechanik für sich konstanten — inneren Impulsmoments der Molekel anzunehmen, das sich als resultierender Drehimpuls der Elektronenbewegung deuten läßt[2]), und für das deshalb der Name „Elektronendrehimpuls" geprägt wurde. Für die Rotationsenergie der zweiatomigen Molekel (Hantelmodell) ergab sich der Ausdruck[3])

$$E_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\left(\sqrt{m^2-\sigma^2}-\varrho\right)^2, \tag{1}$$

wo A das Trägheitsmoment senkrecht zur Figurenachse,

$$J = \frac{mh}{2\pi}$$

der gesamte Rotationsimpuls und

$$S_1 = \frac{\varrho h}{2\pi}, \qquad S_3 = \frac{\sigma h}{2\pi}$$

die Komponenten des Elektronendrehimpulses senkrecht und parallel zur Figurenachse sind. Dabei ist die Form der Darstellung von S_1 und S_3 nur aus Symmetriegründen so gewählt: ϱ und σ brauchen daher nicht ganzzahlig zu sein, und es ist lediglich zu beachten, daß

$$|\sigma| \leqq m$$

sein muß[4]).

---

[1]) Auszug aus der Breslauer Dissertation.

[2]) Vgl. z. B. M. Born und W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **74**, 1, 1924.

[3]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923; Naturwissensch. **12**, 1054, 1924; H. A. Kramers und W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **13**, 351, 1923.

[4]) H. A. Kramers und W. Pauli, l. c., S. 356.

Zur Prüfung der Frage des Elektronendrehimpulses stehen vor allem die Bandenspektra selbst zur Verfügung; und hier hat, soweit experimentelles Material vorlag, die Anwendung der Gleichung (1) den erwarteten Erfolg gehabt [1]). Für ϱ ergab sich dabei in nahezu sämtlichen Fällen der Wert $\pm 1/2$, während gelegentlich auch $\pm 1/4$ vorkam.

Weitere Möglichkeiten zur Behandlung dieser Frage bieten sich durch den Starkeffekt der rotierenden Molekel und durch die Untersuchung des Abfalls der Rotationswärme des Wasserstoffs. Mit diesen beiden Effekten werden wir uns im folgenden beschäftigen.

1. Der Versuch, den Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf das Rotationsspektrum theoretisch zu behandeln, ist zuerst von Hettner [2]) unternommen worden. Das von ihm benutzte Modell ist eine starre Hantel; eine Berücksichtigung des Elektronendrehimpulses kommt naturgemäß hier noch nicht in Betracht. Versteht man unter F die Feldstärke, unter δ das elektrische Moment des Dipols, das in der Richtung der Hantelachse liegend angenommen wird, und unter ΔE den Energiezuwachs infolge der Feldwirkung, so lieferte das Resultat der Rechnung einen Starkeffekt erster Ordnung

$$\Delta E = - F\delta \tag{2a}$$

nur für den Term $m = 0$. Für andere Werte von m war der Effekt quadratisch

$$\Delta E = \frac{A}{4J^2} F^2 \delta^2 \left\{1 - 3\frac{M^2}{J^2}\right\}, \tag{2b}$$

wo

$$M = \frac{\mu h}{2\pi}$$

die zu quantelnde Komponente des Gesamtdrehimpulses in der Feldrichtung ist.

Im allgemeinen, d. h. bei nicht verschwindendem Elektronendrehimpuls, ist indessen auch bei den aus Kombinationen anderer Terme resultierenden Linien ein Effekt erster Ordnung zu erwarten. Der sich ergebende Ausdruck [3])

$$\Delta F = - F\delta \frac{M S_3}{J^2}, \tag{2c}$$

der von S_1 unabhängig ist, gilt auch dann, wenn $S_1 = 0$ wird, während es für verschwindendes S_3 bei dem Hettnerschen Effekt zweiter Ord-

---

[1]) A. Kratzer, Münchener Habilitationsschr. 1921, Teil II (ungedruckt); Münch. Ber., math.-phys. Klasse, 1922, S. 107; Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923; ZS. f. Phys. **23**, 298, 1924; A. Kratzer und E. Sudholt, ZS. f. Phys. **33**, 144, 1925; vgl. auch das Referat von R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

[2]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **2**, 349, 1920.

[3]) H. A. Kramers und W. Pauli, l. c., S. 361.

nung bleibt. Für den allerdings hypothetischen Fall $m = 0$ kommt man aus (2c) wegen $\mu = \sigma = 0$ wieder auf (2a) zurück.

Neben der direkten Messung des Starkeffekts kann man aus ihm noch auf eine andere Weise Aufschluß über die Größe des Elektronendrehimpulses erhalten, nämlich durch einen Effekt, der zuerst von Reiche und Kallmann[1]) behandelt wurde, und der dem von Stern und Gerlach[2]) im magnetischen Felde entdeckten Effekt genau analog ist. Die zugrunde liegende Überlegung ist folgende:

Ist außer der Rotationsenergie noch eine Translationsenergie T vorhanden, so ist bei konstantem Felde die Wirkung des Starkeffekts auf die Schwerpunktskoordinaten x_i des Moleküls gleich Null. Ist dagegen F eine Funktion der x_i, so folgt aus

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i}\right) = -\frac{\partial}{\partial x_i} \Delta E,$$

daß ein in das Feld hineingeschossener Molekülstrahl, der im homogenen Felde geradlinig verläuft, im inhomogenen eine Ablenkung erfährt.

Für zweiatomige Moleküle ohne Elektronenimpulsmoment ist das Problem bereits von Reiche und Kallmann im Anschluß an die Hettnersche Arbeit behandelt worden. Dementsprechend handelt es sich dabei im wesentlichen um einen quadratischen Effekt, während wir es hier — jedenfalls solange S_3 von Null verschieden ist — mit einem linearen Effekt zu tun haben.

Wir benutzen die gleiche Anordnung wie Kallmann und Reiche. Das Feld besitze Zylindersymmetrie; es sei mithin

$$F = \frac{\varkappa}{r},$$

wo

$$\varkappa = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\ln r_2 - \ln r_1}.$$

Dabei bedeutet φ_r das Potential in der Entfernung r_r von der Achse.

Wird in dieses Feld parallel zur Achse in der Entfernung r_0 von ihr ein Dipol D (elektrisches Moment δ, Masse p) mit der Geschwindigkeit v hineingeschossen, so ist

$$p\frac{d^2r}{dt^2} = -\frac{\varkappa\delta}{r^2}\frac{\mu\sigma}{m^2}$$

[1]) H. Kallmann und F. Reiche, ZS. f. Phys. **6**, 352, 1921.

[2]) W. Gerlach und O. Stern, Ann. d. Phys. **74**, 673, 1924; W. Gerlach, Ann. d. Phys. **76**, 163, 1925, und eine größere Zahl vorhergehender Arbeiten, die dort zitiert sind.

und integriert

$$\frac{dr}{dt} = \mp \sqrt{\alpha\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right)},$$

wobei der Ausdruck

$$\frac{2\varkappa\delta\mu\sigma}{p\,m^2} = \alpha$$

gesetzt ist und das obere Vorzeichen für den Fall der Anziehung nach innen ($r < r_0$), das untere für den der Abstoßung nach außen ($r > r_0$) gilt. Man sieht, daß im ersten Falle α positiv, im zweiten negativ ist. Führt man an Stelle der Zeit t die Strecke $s = v\,.\,t$ ein, die das Molekül in der Richtung parallel zur Achse durchläuft, so ergibt die nochmalige Integration

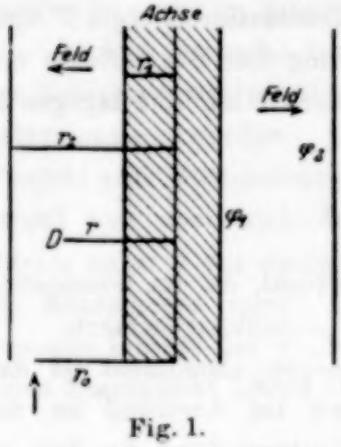


Fig. 1.

$$s = \frac{v\,.\,r_0^{3/2}}{\alpha^{1/2}}\left\{\sqrt{\frac{r}{r_0}}\sqrt{1-\frac{r}{r_0}} + \arccos\sqrt{\frac{r}{r_0}}\right\}$$

bzw.

$$s = \frac{v\,.\,r_0^{3/2}}{(-\alpha)^{1/2}}\left\{\sqrt{\frac{r}{r_0}}\sqrt{\frac{r}{r_0}-1} + \mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Cof}\sqrt{\frac{r}{r_0}}\right\}$$

für den Fall der Anziehung bzw. den der Abstoßung. Wenn wir nun s derart normieren, daß

$$s = \frac{v\,.\,r_0^{3/2}}{2\,|\alpha|^{1/2}}\cdot\bar{s}$$

wird, und um $\Delta r = |r_0 - r|$ als Funktion von s bzw. $\bar{s}$ in möglichst handlicher Form zu erhalten, die Parametersubstitution

$$\sqrt{\frac{r}{r_0}} = \cos\frac{\gamma}{2} = \mathfrak{Cof}\frac{g}{2}$$

ausführen, so ergibt sich

a) für positives α $(r < r_0)$

b) für negatives α $(r > r_0)$

$$\left.\begin{aligned} \bar{s} &= \{\gamma + \sin\gamma\},\\ 2\cdot\frac{\Delta r}{r_0} &= \{1 - \cos\gamma\},\end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned} \bar{s} &= \{g + \mathfrak{Sin}\,g\},\\ 2\cdot\frac{\Delta r}{r_0} &= \{\mathfrak{Cof}\,g - 1\}.\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Dabei läuft der Parameter γ von 0 bis π, der Parameter g von 0 bis $+\infty$. Die hierdurch gegebene Abhängigkeit der relativen Ablenkung $\frac{\Delta r}{r_0}$ von s

wird durch die Kurven der Fig. 2 dargestellt. Die Kurve für $\alpha > 0$ ist nahe verwandt mit der Zykloide.

In der Praxis wird es darauf ankommen, nachdem man einmal die Entfernung s, d. h. die Stellung des Auffangschirms, in geeigneter Weise festgelegt hat, zu sehen, wie die „spektrale" Zerlegung des Strahles nach den Quantenzahlen erfolgt. Sind s und r_0 festgelegt, dann stellen wegen

$$\left.\begin{aligned} &= \left[s \sqrt{\frac{8\,|\varkappa\,\delta|}{p\,v^2\,r_0^3}} \right] \cdot \sqrt{\frac{|\mu\,\sigma|}{m^2}} \\ &= \text{const} \cdot \sqrt{|\sigma|} \cdot \frac{1}{m} \sqrt{|\mu|} \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

für festes v und σ die Kurven ebensogut die Abhängigkeit der Größe $\frac{\Delta r}{r_0}$ von $\frac{1}{m}\sqrt{|\mu|}$ dar. Für jede mögliche Wertekombination von m und μ ergibt sich damit ein bestimmter Wert von ¯ und aus (3) bzw. den Kurven in Fig. 2 eine entsprechende relative Ablenkung $\frac{\Delta r}{r_0}$. Auf der in der Entfernung s justierten Auffangplatte hat man mithin eine Art von Spektrum zu erwarten, dessen am weitesten abgelenkte „Linie" dem Werte

$$\sqrt{\frac{|\mu\,\sigma|}{m^2}} = 1$$

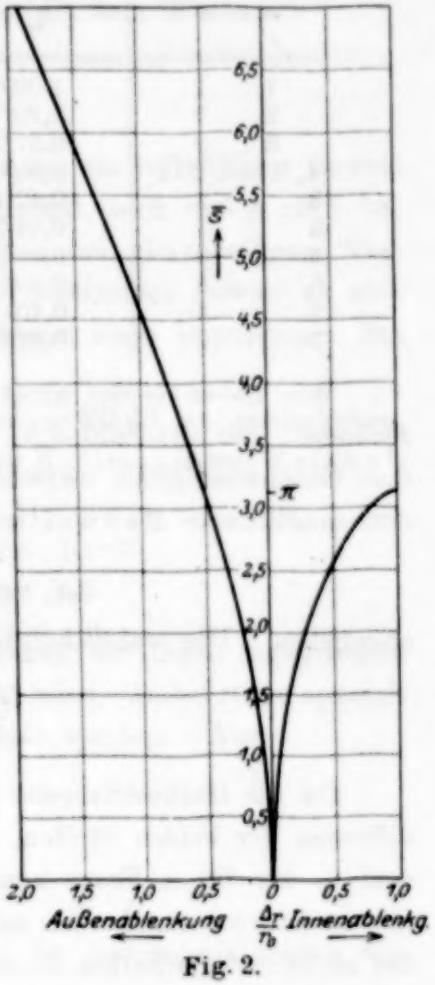


Fig. 2.

entspricht. Sie kann daher überhaupt nur dann vorhanden sein, wenn entweder im Falle $\sigma = 0$ der impulslose Zustand möglich wäre, was dem Hettnerschen Falle entspricht, aber wenig wahrscheinlich ist, oder wenn $m = \mu = \sigma = 1$ sind. In der folgenden Tabelle sind die Werte von $\frac{1}{m}\sqrt{|\mu|}$ der Größe nach geordnet; aus der dritten Spalte sieht man, daß in der Nähe der maximalen Ablenkung die Dispersion ziemlich stark ist. Die Differenzen der ¯ nehmen jedoch in der Richtung nach der Stelle des unabgelenkten Strahles immer stärker ab, und damit wegen der zunehmenden Steilheit der Kurven um so mehr die Differenzen der Ablenkungen selbst, so daß dort eine Häufung der Linien zu erwarten ist.

Das bedeutet, daß von dem Felde hauptsächlich die langsam rotierenden Moleküle abgelenkt werden, während die schnell rotierenden (große Werte von m) nur wenig beeinflußt werden.

m,	n	$\frac{1}{m}\sqrt{\mu}$	Differenzen	Verhältnisse je zweier Differenzen
1,	1	1,00 000		
			0,29 290	
2,	2	0,70 710		2,257
			0,12 975	
3,	3	0,57 735		1,677
			0,07 735	
4,	4 bzw. **2**, 1	0,50 000		2,705
			0,02 860	
3	, 2	0,47 140		1,182
			0,02 419	
5	, 5	0,44 721		1,704
			0,01 420	
4	, 3	0,43 301		$0{,}573_5$
			0,02 476	
6	, 6	0,40 825		3,001
			0,00 825	
5	, 4	0,40 000		$0{,}374_3$
			0,02 204	
7	, 7	0,37 796		

Wir haben ferner nicht mit einer einheitlichen Geschwindigkeit zu rechnen. Für die Zahl dN_v der Moleküle, die in einem Molekularstrahl eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ besitzen, hat Einstein[1]) eine modifizierte Maxwellsche Funktion

$$dN_v = \text{const}\,.\,v^3 e^{-\frac{p}{2kT}v^2} dv$$

angegeben. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist danach

$$v_w = \sqrt{\frac{3kT}{p}}.$$

Da die Halbwertsbreite der Kurve $y = x^3 e^{-cx^2}$ — die Abszissendifferenz der beiden Stellen, deren Ordinaten die Hälfte des Maximums sind — für die in Frage kommenden Werte von c verhältnismäßig groß ist, so ist von vornherein mit einem weitgehenden Übereinandergreifen der nicht mehr scharfen Linien zu rechnen. Sollte jedoch das Bild derartig verwischt sein, daß eine Trennung der einzelnen abgelenkten Strahlen nicht mit Sicherheit vorzunehmen ist, so wird vermutlich trotzdem die Kante mindestens auf der Außenseite, wenn man aber die Fluglänge kurz genug wählt, auch auf der Innenseite in ausreichender Schärfe hervortreten. Da die Variationsmöglichkeiten des kleinsten Wertes von m und der Größe von σ immerhin ziemlich begrenzt sind, so ergibt sich durch einiges Probieren auch ohne weitere Auflösung allein durch die Lage der äußersten Linie die Möglichkeit, auf den Wert von $\sigma\,.\,\delta$ zu schließen.

Nehmen wir an, es sei möglich gewesen, beim Ausmessen einer Auffangplatte die äußersten Linien zu trennen, so haben wir nur mit Hilfe

[1]) Vgl. O. Stern, ZS. f. Phys. **3**, 417, 1920.

der Gleichungen (3) die zugehörigen Werte von $\bar{s}$ zu berechnen, von je zwei aufeinanderfolgenden die Differenzen und die Verhältnisse dieser Differenzen zu bilden. Ein Blick auf die vierte Spalte der Tabelle zeigt, bei welchen Quantenzahlen wir uns befinden, so daß wir mit Hilfe von (4) das gewünschte Ergebnis erhalten. Ist ferner die dem Werte

$$\sqrt{\frac{\mu\sigma}{m^2}} = 1$$

entsprechende Linie nicht vorhanden, so wäre das ein vollgültiger Beweis dafür, daß weder der Zustand $m = 0$ vorkommt, noch daß $\sigma = 1$ ist; andererseits würde das Auftreten dieser Linie bei gleichzeitigem Verschwinden aller übrigen (wegen $\sigma = 0$) — wenigstens soweit es sich um den linearen Effekt handelt — die Existenz eines impulslosen Zustandes beweisen.

Um einen Vergleich mit dem quadratischen Effekt zu ermöglichen, stellen wir die Versuchsbedingungen eines von Kallmann und Reiche [1]) behandelten Beispiels her. Es sei

$$\varkappa = 289{,}67, \qquad \delta = 2{,}6 \cdot 10^{-18},$$
$$T = 300^{0}\,\mathrm{K}, \qquad r_0 = 0{,}5\,\mathrm{cm}.$$

Es soll festgestellt werden, welche Strecke der Dipol durchfliegen muß, damit er nach innen um 4 mm abgelenkt wird. Dabei möge speziell die Quantenzahl $m = \mu = 5$ ins Auge gefaßt werden. Aus

$$\frac{\Delta r}{r_0} = 0{,}8$$

folgt

$$\bar{s} = 3{,}0146$$

und daraus für $\sigma = 1$ unter Zugrundelegung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit eine Flugstrecke von

$$s = 10{,}66\,\mathrm{cm},$$

während der Dipol beim quadratischen Effekt unter gleichen Bedingungen

$$s = 18{,}8\,\mathrm{cm}$$

brauchen würde. Dieses Resultat zeigt, daß der quadratische Effekt zwar kleiner ist als der lineare, jedoch durchaus von gleicher Größenordnung. Es wird daher zweckmäßig sein, die quadratischen Glieder des Starkeffekts neben dem linearen noch mit zu berücksichtigen. Hinzu kommt, daß man mit dem linearen Gliede allein höchstens imstande ist, das Pro-

[1]) Kallmann und Reiche, l. c., S. 372.

dukt $\sigma \cdot \delta$ zu finden, während die Mitnahme der quadratischen Glieder es möglich macht, beide Größen einzeln zu berechnen.

Wir beschränken uns auf den Fall, daß die Richtung des Elektronendrehimpulses in die Figurenachse fällt, d. h. daß $\varrho = 0$ ist [1]). Ist ϑ der Winkel zwischen Figurenachse und Feldrichtung, ψ der Präzessionswinkel, φ der Eigendrehungswinkel, hier also die Koordinate der Elektronenbewegung, und $p_\vartheta, p_\psi, p_\varphi$ die kanonisch konjugierten Impulse, so ist

$$2\,E_{\text{kin}} = \frac{1}{A \sin^2\vartheta}(p_\psi - p_\varphi \cos\vartheta)^2 + \frac{1}{A}\,p_\vartheta^2 + \frac{1}{C}\,p_\varphi^2,$$

$$2\,E_{\text{pot}} = -\,2\,F\delta\cos\vartheta.$$

Die Phasenintegrale sind

$$\oint p_\psi\,d\psi = \mu h = 2\pi M,$$

$$\oint p_\varphi\,d\varphi = \sigma h = 2\pi S_3,$$

$$\oint p_\vartheta\,d\vartheta = \gamma' h = 2\pi\Gamma.$$

In dem Ausdruck für die kinetische Energie bezieht sich das letzte Glied lediglich auf die Kreiselbewegung der Elektronen; für die Rotation der Molekel selbst ist es eine bedeutungslose Konstante. Bezeichnen wir wieder die Rotationsenergie mit E, so lautet das dritte Phasenintegral

$$2\pi\Gamma = \oint d\vartheta \sqrt{2AE + 2AF\delta\cos\vartheta - \left(\frac{p_\psi - p_\varphi\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\right)^2}$$

$$= \oint \frac{dz}{\sqrt{1-z^2}} \sqrt{2AE - \frac{(M + S_3 z)^2}{1-z^2} - 2AF\delta z},$$

wo

$$z = -\cos\vartheta.$$

Indem man nach Potenzen von F entwickelt und nach den Methoden der komplexen Integration gliedweise integriert, erhält man

$$J = \sqrt{2AE + S_3^2} + AF\delta\,\frac{MS_3}{(2AE + S_3^2)^{3/2}} + \frac{A^2F^2\delta^2}{(2AE + S_3^2)^{3/2}}$$

$$+ \frac{3A^2F^2\delta^2(M^2 - 2AE)}{4(2AE + S_3^2)^{5/2}} - \frac{15A^2F^2\delta^2M^2S_3^2}{4(2AE + S_3^2)^{7/2}} + \cdots$$

Dabei ist der Gesamtdrehimpuls

$$\left.\begin{aligned} J &= \Gamma + S_3, \text{ wenn } S_3 > M, \\ &= \Gamma + M, \text{ wenn } S_3 < M. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

[1]) Für den Fall $\varrho \neq 0$ wird der Effekt noch untersucht.

Wie wir schon oben gesehen haben, ist nicht zu erwarten, daß S_3 ein ganzzahliges Vielfaches von $\frac{h}{2\pi}$ ist[1]). Ist nun $S_3 > M$, ein Fall, der für eine Anzahl von Zuständen stets dann eintreten muß, wenn $\sigma > 1$ ist, so verlangt die Beziehung (5), daß dann auch entweder m oder γ' keine ganzen Zahlen sind. Halten wir daran fest, daß Quantensprünge, d. h. Änderungen der Größen Γ, M, J, nur um ganze Vielfache von $\frac{h}{2\pi}$ erfolgen können, so würde die Unganzzahligkeit von σ unter allen Umständen die Unganzzahligkeit von μ zur Folge haben. Dann würde entweder die Komponente μ einer ganzzahligen Quantenzahl m des Gesamtdrehimpulses nicht ganzzahlig sein, oder γ' würde ganz bleiben, und die nicht ganzzahligen Werte von σ und μ würden ein nicht ganzzahliges m bedingen. Mit Rücksicht auf diesen Zusammenhang wird man dann auch wohl die Nichtganzzahligkeit von σ auf eine Halbzahligkeit beschränken müssen.

Aus der für J erhaltenen Reihe folgt

$$E = \frac{J^2 - S_3^2}{2A} - F\delta\frac{MS_3}{J^2} + F^2\delta^2\frac{A}{4J^2} - F^2\delta^2\frac{3A(M^2+S_3^2)}{4J^4} + F^2\delta^2\frac{5AM^2S_3^2}{4J^6} + \cdots$$

Das erste Glied ist die Rotationsenergie E_0 der feldfreien Molekel; also ist der Starkeffekt

$$\Delta E = -F\delta\frac{MS_3}{J^2} + \frac{A}{4J^2}F^2\delta^2\left\{1 - \frac{3(M^2+S_3^2)}{J^2} + \frac{5M^2S_3^2}{J^4}\right\} + \cdots \quad (6)$$

Wie man sieht, erscheint in erster Näherung wieder die oben benutzte Beziehung (2c), während sich für $S_3 = 0$ genau der Hettnersche Ausdruck (2b) ergibt.

In der gleichen Weise wie vorher läßt sich unter Berücksichtigung der in F quadratischen Glieder die Ablenkung eines Molekülstrahles im inhomogenen Felde berechnen.

Ist wie oben

$$F = \frac{\varkappa}{r},$$

so ist

$$p\frac{d^2r}{dt^2} = -\frac{\varkappa\delta}{r^2}\frac{\mu\sigma}{m^2} + \frac{2\varkappa^2\delta^2}{r^3}\frac{\pi^2A}{m^2h^2}\left\{1 - \frac{3(\mu^2+\sigma^2)}{m^2} + \frac{5\mu^2\sigma^2}{m^4}\right\}$$

[1]) Siehe auch H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 350, 1923.

und integriert

$$\frac{dr}{dt} = \mp \sqrt{\alpha \left|\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) - \lambda\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2}\right)\right|},$$

wobei die Abkürzungen

$$\alpha = \frac{2\,\varkappa\delta\,\mu\sigma}{p\,m^2},$$

$$\lambda = \frac{\varkappa\delta\,\pi^2 A}{\mu\,\sigma\,h^2}\left\{1 - \frac{3\,(\mu^2+\sigma^2)}{m^2} + \frac{5\,\mu^2\sigma^2}{m^4}\right\}$$

bedeuten und das obere Vorzeichen für den Fall der Anziehung, das untere für den der Abstoßung gilt. Unter Benutzung der Flugstrecke in der Richtung der Zylinderachse $s = v\,.\,t$ führt die nochmalige Integration auf folgende Fälle.

I. $\lambda < 0$

a) für $\alpha > 0$ Anziehung $(r < r_0)$

$$s = \frac{v\,.\,r_0^2}{(r_0-\lambda)\sqrt{\alpha}}\left\{r\sqrt{\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{r_0}\right)-\lambda\left(\frac{1}{r^2}-\frac{1}{r_0^2}\right)} + \frac{r_0}{\sqrt{r_0-\lambda}}\arccos\sqrt{\frac{1+r\left(\frac{1}{r_0}-\frac{1}{\lambda}\right)}{1+r_0\left(\frac{1}{r_0}-\frac{1}{\lambda}\right)}}\right\},$$

b) für $\alpha < 0$ Abstoßung $(r > r_0)$

$$s = \frac{v\,.\,r_0^2}{(r_0-\lambda)\sqrt{-\alpha}}\left\{r\sqrt{\left(\frac{1}{r_0}-\frac{1}{r}\right)-\lambda\left(\frac{1}{r_0^2}-\frac{1}{r^2}\right)} + \frac{r_0}{\sqrt{r_0-\lambda}}\,\mathfrak{Ar\,Cof}\sqrt{\frac{1+r\left(\frac{1}{r_0}-\frac{1}{\lambda}\right)}{1+r_0\left(\frac{1}{r_0}-\frac{1}{\lambda}\right)}}\right\}.$$

II. $0 < \lambda < \frac{r_0}{2}$

a) für $\alpha > 0$ Anziehung $(r < r_0)$

$$s = \frac{v\,.\,r_0^2}{(r_0-\lambda)\sqrt{\alpha}}\left\{r\sqrt{\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{r_0}\right)-\lambda\left(\frac{1}{r^2}-\frac{1}{r_0^2}\right)} + \frac{r_0}{\sqrt{r_0-\lambda}}\arccos\sqrt{\frac{r\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{r_0}\right)-1}{r_0\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{r_0}\right)-1}}\right\},$$

b) für $\alpha < 0$ Abstoßung $(r > r_0)$

$$s = \frac{v\,.\,r_0^2}{(r_0-\lambda)\sqrt{-\alpha}}\left\{r\sqrt{\left(\frac{1}{r_0}-\frac{1}{r}\right)-\lambda\left(\frac{1}{r_0^2}-\frac{1}{r^2}\right)} + \frac{r_0}{\sqrt{r_0-\lambda}}\,\mathfrak{Ar\,Cof}\sqrt{\frac{r\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{r_0}\right)-1}{r_0\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{r_0}\right)-1}}\right\}.$$

III. $\frac{r_0}{2} < \lambda < r_0$

a) für $\alpha > 0$ Abstoßung $(r > r_0)$

$$s = \frac{v \cdot r_0^2}{(r_0 - \lambda)\sqrt{\alpha}} \left\{ r \sqrt{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) - \lambda\left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r^2}\right)} + \frac{r_0}{\sqrt{r_0 - \lambda}} \arccos \sqrt{\frac{1 - r\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{r_0}\right)}{1 - r_0\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{r_0}\right)}} \right\},$$

b) für $\alpha < 0$ Anziehung $(r < r_0)$

$$s = \frac{v \cdot r_0^2}{(r_0 - \lambda)\sqrt{-\alpha}} \left\{ r \sqrt{\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right) - \lambda\left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r^2}\right)} + \frac{r_0}{\sqrt{r_0 - \lambda}} \operatorname{Ar\,Cof} \sqrt{\frac{1 - r\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{r_0}\right)}{1 - r_0\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{r_0}\right)}} \right\}.$$

IV. $\lambda > r_0$

a) für $\alpha > 0$ Abstoßung $(r > r_0)$

$$s = \frac{v \cdot r_0^2}{(\lambda - r_0)\sqrt{\alpha}} \left\{ r \sqrt{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) - \lambda\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2}\right)} - \frac{r_0}{\sqrt{\lambda - r_0}} \operatorname{Ar\,Cof} \sqrt{\frac{1 + r\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda}\right)}{1 + r_0\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda}\right)}} \right\},$$

b) für $\alpha < 0$ Anziehung $(r < r_0)$

$$s = \frac{v \cdot r_0^2}{(\lambda - r_0)\sqrt{-\alpha}} \left\{ r \sqrt{\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right) - \lambda\left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r^2}\right)} - \frac{r_0}{\sqrt{\lambda - r_0}} \arccos \sqrt{\frac{1 + r\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda}\right)}{1 + r_0\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda}\right)}} \right\}.$$

Um $\Delta r = |r_0 - r|$ als Funktion von s zu erhalten, setzen wir

$$\sqrt{\frac{1 + r\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda}\right)}{1 + r_0\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{\lambda}\right)}} = \cos\frac{\gamma}{2} = \operatorname{Cof}\frac{\eta}{2}.$$

und finden im Falle

$$\text{I. und II.}\quad \left(\lambda < \frac{r_0}{2}\right)$$

$$\text{a)}\quad s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,(r_0-\lambda)^{3/2}\,\alpha^{1/2}}\left\{\gamma + \left(\frac{r_0-2\lambda}{r_0}\right)\sin\gamma\right\},$$

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r_0 - r}{r_0} = \frac{r_0 - 2\lambda}{2\,(r_0-\lambda)}\,\{1-\cos\gamma\},$$

$$\text{b)}\quad s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,(r_0-\lambda)^{3/2}\,(-\alpha)^{1/2}}\left\{g + \left(\frac{r_0-2\lambda}{r_0}\right)\mathfrak{Sin}\,g\right\},$$

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r - r_0}{r_0} = \frac{r_0 - 2\lambda}{2\,(r_0-\lambda)}\,\{\mathfrak{Cof}\,g - 1\}.$$

$$\text{III.}\quad \left(\frac{r_0}{2} < \lambda < r_0\right)$$

$$\text{a)}\quad s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,(r_0-\lambda)^{3/2}\,\alpha^{1/2}}\left\{\gamma + \left(\frac{2\lambda-r_0}{r_0}\right)\sin\gamma\right\},$$

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r - r_0}{r_0} = \frac{2\lambda - r_0}{2\,(r_0-\lambda)}\,\{1-\cos\gamma\}, \tag{7}$$

$$\text{b)}\quad s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,(r_0-\lambda)^{3/2}\,(-\alpha)^{1/2}}\left\{g + \left(\frac{2\lambda-r_0}{r_0}\right)\mathfrak{Sin}\,g\right\},$$

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r_0 - r}{r_0} = \frac{2\lambda - r_0}{2\,(r_0-\lambda)}\,\{\mathfrak{Cof}\,g - 1\}.$$

$$\text{IV.}\quad (\lambda > r_0)$$

$$\text{a)}\quad s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,(\lambda-r_0)^{3/2}\,\alpha^{1/2}}\left\{-g + \left(\frac{2\lambda-r_0}{r_0}\right)\mathfrak{Sin}\,g\right\},$$

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r - r_0}{r_0} = \frac{2\lambda - r_0}{2\,(\lambda-r_0)}\,\{\mathfrak{Cof}\,g - 1\},$$

$$\text{b)}\quad s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,(\lambda-r_0)^{3/2}\,(-\alpha)^{1/2}}\left\{-\gamma + \left(\frac{2\lambda-r_0}{r_0}\right)\sin\gamma\right\},$$

$$\frac{\Delta r}{r_0} = \frac{r_0 - r}{r_0} = \frac{2\lambda - r_0}{2\,(\lambda-r_0)}\,\{1-\cos\gamma\}.$$

Dabei läuft der Parameter γ wieder von 0 bis π, der Parameter g von 0 bis $+\infty$. Normiert man s, indem man

$$s = \frac{v \cdot r_0^3}{2\,|r_0-\lambda|^{3/2}\,|\alpha|^{1/2}} \cdot \bar{s}$$

setzt, und als Abkürzungen die — außer von der Konstanten r_0 — nur von λ abhängigen Größen

$$\lambda_1 = \frac{|2\lambda - r_0|}{2|\lambda - r_0|},$$

$$\lambda_2 = \frac{|2\lambda - r_0|}{r_0}$$

einführt, so schreiben sich die Gleichungen (7) in der Form

$$\left.\begin{aligned}
&\text{I., II. und III.} \quad (\lambda < r_0)\\
&\qquad \text{a)} \quad \bar{s} = \{\gamma + \lambda_2 \sin\gamma\},\\
&\qquad\qquad \frac{\Delta r}{r_0} = \lambda_1 \{1 - \cos\gamma\},\\
&\qquad \text{b)} \quad \bar{s} = \{g + \lambda_2 \mathfrak{Sin}\, g\},\\
&\qquad\qquad \frac{\Delta r}{r_0} = \lambda_1 \{\mathfrak{Cof}\, g - 1\}.\\
&\text{IV.} \quad (\lambda > r_0)\\
&\qquad \text{a)} \quad \bar{s} = \{-g + \lambda_2 \mathfrak{Sin}\, g\},\\
&\qquad\qquad \frac{\Delta r}{r_0} = \lambda_1 \{\mathfrak{Cof}\, g - 1\},\\
&\qquad \text{b)} \quad \bar{s} = \{-\gamma + \lambda_2 \sin\gamma\},\\
&\qquad\qquad \frac{\Delta r}{r_0} = \lambda_1 \{1 - \cos\gamma\}.
\end{aligned}\right\} \qquad (7\,a)$$

Damit ist die relative Ablenkung $\frac{\Delta r}{r_0}$ ähnlich wie in (3) als Funktion einer normierten Fluglänge $\bar{s}$ dargestellt.

Eine Verschiebung des Auffangschirmes, d. h. eine Änderung von s, ändert nur $\bar{s}$, nicht auch λ, das von s überhaupt nicht abhängt. Eine Doppelmessung bei zwei verschiedenen Stellungen der Auffangeplatte läßt es daher möglich erscheinen, sowohl die Konstante α, wie auch λ zu bestimmen. α hängt nur von dem Produkt $\sigma \cdot \delta$, λ außerdem noch von dem Quotienten $\frac{\delta}{\sigma}$ ab. So erhält man hier nicht, wie oben, nur das Produkt, sondern beide Größen einzeln.

Der Charakter der Ablenkung ist im allgemeinen derselbe, wie der, der sich aus Gleichung (3) ergab. Einen Unterschied machen nur die

Fälle (II a) und (III a). Hier erfolgt die Anziehung bzw. Abstoßung nur bis zu der Stelle $r = r'$, für die

$$\left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r_0}\right) - \frac{1}{\lambda} = 0$$

ist. An diesem Punkte wird $\frac{dr}{dt} = 0$ und $\frac{ds}{dr} = \infty$, der Sinn der Ablenkung kehrt sich um, und das zuerst nach innen abgelenkte Molekül läuft nach außen und umgekehrt. Da an der Umkehrstelle $r = r'$ die Flugrichtung parallel zur Zylinderachse verläuft, so erfolgt von nun an die Ablenkung so, als ob das Molekül erst hier in das Feld eingetreten wäre. Man überzeugt sich leicht davon, daß

$$\frac{r'}{2} < \lambda < r'$$

ist, wenn

$$0 < \lambda < \frac{r_0}{2},$$

und umgekehrt

$$0 < \lambda < \frac{r'}{2},$$

wenn

$$\frac{r_0}{2} < \lambda < r_0.$$

Das bedeutet, daß ein zum Fall (II a) gehörendes Molekül nach der nächsten Umkehr von r' aus unter (III a) fällt und umgekehrt. Diese Moleküle pendeln also auf ihrem ganzen Fluge zwischen $r = r_0$ und $r = r'$ hin und her. Die Flugstrecke zwischen zwei Umkehrpunkten entspricht dem Werte

$$\bar{s} = \pi,$$

ist jedoch im absoluten Maße für beide Richtungen nicht gleich, weil in den Zusammenhang zwischen s und $\bar{s}$ abwechselnd r_0 und r' eingehen.

2. Ein anderer Effekt, der Schlüsse auf den Elektronendrehimpuls ermöglicht, ist der Abfall der Rotationswärme. Durch die Messungen von Eucken[1]), Scheel und Heuse[2]) und Brinkworth[3]) ist sichergestellt, daß der Anteil der Rotation an der spezifischen Wärme des Wasserstoffs bei etwa 300° K den Äquipartitionswert $\frac{2}{2}R = R$ die ab-

[1]) A. Eucken, Berl. Akad.-Ber. 1912, S. 148.

[2]) K. Scheel und W. Heuse, Berl. Akad.-Ber. 1913, S. 44; Ann. d. Phys. **40**, 473, 1913.

[3]) J. H. Brinkworth, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 510, 1925.

solute Gaskonstante — unterschreitet und bei abnehmender Temperatur bis auf Null herabsinkt.

Entwickelt man die Quadratwurzel in (1), so ist die Energie des m-ten Quantenzustandes in ausreichender Näherung — wenn ϱ oder σ Null ist[1]), sogar exakt —

$$E_m = \frac{h^2}{8\pi^2 A}\{(m-\varrho)^2 - \sigma^2\}.$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 A k T} = \beta,$$

so ist die spezifische Wärme der Rotation pro Mol

$$C_r = R\beta^2 \frac{d^2}{d\beta^2} \ln Z,$$

wo die Zustandssumme

$$Z = \sum_{m=m_0}^{m=\infty} p_m e^{-\beta(m-\varrho)^2}$$

ist. p_m bedeutet das „Gewicht" des m-ten Quantenzustands, m_0 den kleinsten möglichen Wert von m. Setzt man für Z seinen Wert ein und rechnet explizit aus, so erhält man

$$\frac{C_r}{R} = \beta^2 \frac{\sum_{m=m_0}^{m=\infty}\sum_{n=m_0}^{n=m} p_m p_n (m-n)^2 (m+n-2\varrho)^2 e^{-\beta(m^2+n^2)} e^{2\beta\varrho(m+n)}}{\sum_{m=m_0}^{m=\infty}\sum_{n=m_0}^{n=\infty} p_m p_n e^{-\beta(m^2+n^2)} e^{2\beta\varrho(m+n)}}. \quad (8)$$

Die untere Grenze m_0 der Zustandssumme ist durch die bereits oben erwähnte Beziehung

$$m_0^2 \geqq \sigma^2$$

festgelegt; für die Quantengewichte p_m, d. h. für die Zahl der Zustände des nicht entarteten Systems, die bei der Entartung in einen zusammenfallen, kommen in erster Linie

$$p_m = 2m$$

oder

$$p_m = 2m + 1$$

in Frage. Zum Teil lassen sich übrigens mit anderen Gewichten, z. B. $p_m = 2m - 1$[2]), angesetzte Zustandssummen durch Änderung des Summationsbuchstabens in unser Schema mit einordnen.

---

[1]) Vgl. L. Mensing, ZS. f. Phys. **34**, 602, 1925.

[2]) Vgl. G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **33**, 161, 1925.

Eine Reihe von Kurven für die Rotationswärme (I bis V der folgenden Übersicht) ist — allerdings teilweise unter etwas anderen theoretischen Gesichtspunkten und ohne daß damals an einen Elektronendrehimpuls gedacht werden konnte — von Reiche[1]) berechnet worden; Kurve VI stammt von Planck[2]), VII wurde von Reiche berechnet, seinerzeit aber nicht veröffentlicht; sie ist inzwischen unabhängig davon von anderer Seite[3]) publiziert worden. Ein voll befriedigendes Resultat lieferte keine von ihnen: am ehesten deckte sich noch Kurve V mit den Messungsergebnissen. Ein Versuch von Schrödinger[4]), aus einer sich den Meßresultaten möglichst gut anschmiegenden Kurve die zugehörigen Quantengewichte zu berechnen, hat leider ein in jeder Hinsicht befriedigendes Ergebnis ebenfalls nicht gehabt.

Es wurde nun der größte Teil der noch fehlenden Kurven berechnet, aber ebenfalls mit negativem Erfolg. Zwar fanden sich einige darunter, deren Verlauf sich dem gemessenen relativ gut anpaßte, doch lieferten diese für das Wasserstoffmolekül ein viel zu großes Trägheitsmoment, über dessen Größe wir von ganz anderen Effekten her Anhaltspunkte besitzen. Aus rein thermischen Messungen der chemischen Konstanten berechnete Eucken[5]) für A den Wert

$$1{,}00 \cdot 10^{-41}\,\mathrm{g \cdot cm^2},$$

während er bei einer älteren Messung[6])

$$1{,}43 \cdot 10^{-41}\,\mathrm{g \cdot cm^2}$$

gefunden hatte. Allerdings bleibt in beiden Fällen ein Faktor 2 ungewiß, so daß sich diese Werte eventuell noch verdoppeln können. Aus dem Viellinienspektrum des Wasserstoffs[7]) ergab sich ungefähr

$$A = 1{,}85 \cdot 10^{-41}\,\mathrm{g \cdot cm^2}.$$

Von diesen Werten weichen die aus den Kurven folgenden so sehr ab, daß die Kurven auch dann zu verwerfen sind, wenn der Verlauf, rein äußerlich betrachtet, gut stimmt.

---

[1]) F. Reiche, Ann. d. Phys. **58**, 657, 1919.
[2]) M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 415, 1915.
[3]) R. C. Tolman, Phys. Rev. **22**, 470, 1923.
[4]) E. Schrödinger, ZS. f. Phys. **30**, 341, 1924.
[5]) A. Eucken, E. Karwat und F. Fried, ZS. f. Phys. **29**, 1, 1924.
[6]) A. Eucken, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. **16**, 361, 1919; ZS. f. Elektrochem. **26**, 377, 1920.
[7]) W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 634, 1919; vgl. A. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl. 1924, S. 736.

A. Betrachten wir zunächst Kurven mit dem Quantengewicht $p_m = 2m$, d. h. mit der Zustandssumme $Z = \sum_{m_0}^{\infty} 2m e^{-\beta(m-\varrho)^2}$.

Ist a) $m_0 = 1$, so ergeben sich

1. für $\varrho = 1$ die von Reiche berechnete Kurve II,
2. „ $\varrho = 1/2$ „ „ Reiche u. Tolman berechnete Kurve VII,
3. „ $\varrho = 0$ „ „ Reiche berechnete Kurve V.

Unter der Annahme b) $m_0 = 2$ folgt

1. für $\varrho = 1$ die von Reiche berechnete Kurve IV,
2. „ $\varrho = 0$ Kurve VIII (Fig. 3).

Die Übereinstimmung der Kurve VIII mit den Messungen ist nicht sehr befriedigend; sie liefert überdies ein Trägheitsmoment

$$A = 3{,}88 \cdot 10^{-41}\,\mathrm{g \cdot cm^2}$$

und kommt daher nach dem oben Gesagten nicht in Betracht.

B. Bei Zugrundelegung eines Quantengewichts $p_m = 2m + 1$, d. h. der Zustandssumme $Z = \sum_{m_0}^{\infty} (2m + 1) e^{-\beta(m-\varrho)^2}$, erhalten wir im Falle a) $m_0 = 0$

1. für $\varrho = 1/2$ Kurve IX (Fig. 3).

Die Kurve liegt bei mittleren und hohen Temperaturen viel zu tief.

2. für $\varrho = 1/4$ Kurve X.

Kurve X besitzt ein sehr steiles Maximum und ein sehr tiefes Minimum, kommt also nicht in Frage, da die Messungen einen monotonen Anstieg ergeben.

3. für $\varrho = 0$ die von Reiche berechnete Kurve I,
4. „ $\varrho = -1/4$ Kurve XI,

die ein — sogar über dem Äquipartitionswert liegendes — Maximum besitzt.

5. für $\varrho = -1/2$ die von Planck berechnete Kurve VI.

Im Falle b) $m_0 = 1$ erhält man

1. für $\varrho = 1$ Kurve XII,

mit einem — allerdings flachen — Maximum,

2. für $\varrho = 1/2$ Kurve XIII (Fig. 3).

Die Kurve liegt wie VII und IX bei mittleren und hohen Temperaturen viel zu tief.

3. für $\varrho = 0$ die von Reiche berechnete Kurve III,
4. „ $\varrho = -1/2$ Kurve XIV (Fig. 4).

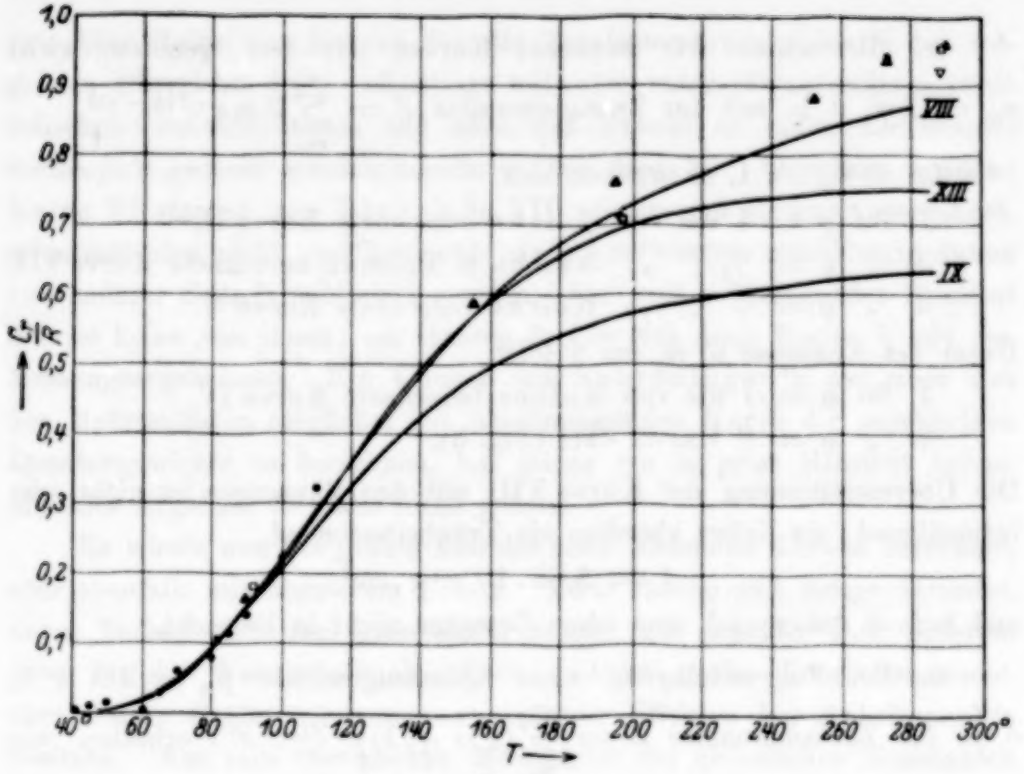


Fig. 3.

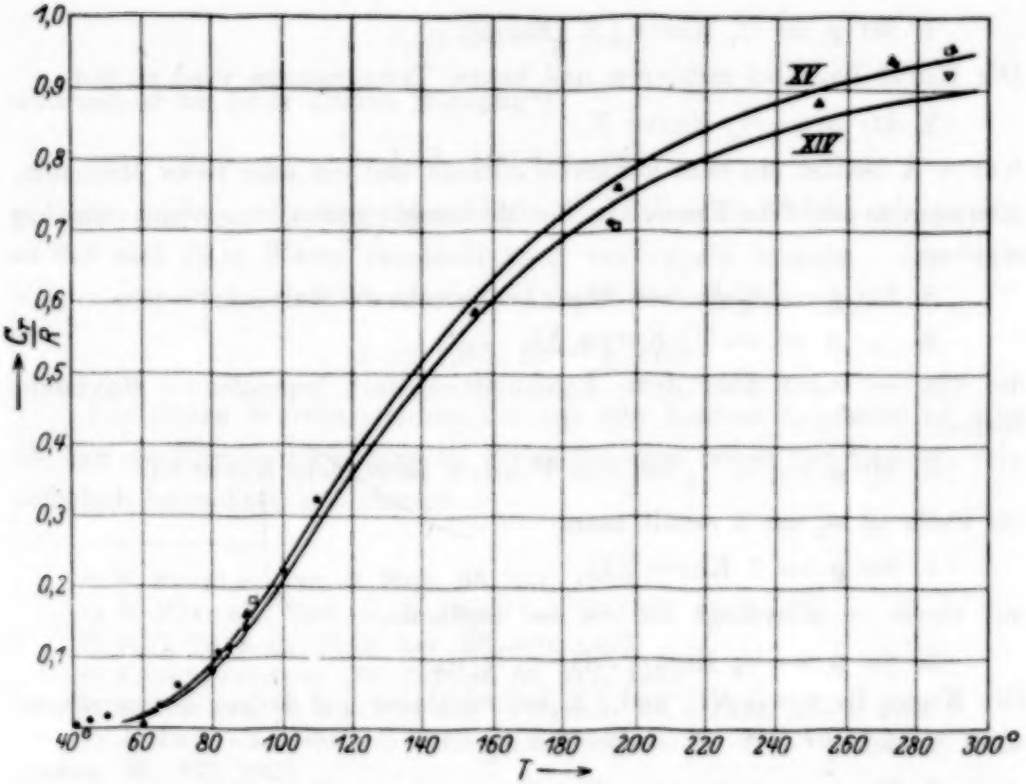


Fig. 4.

Eucken ●, Scheel und Heuse □, Brinkworth ▲, Trautz und Hebbel ▽.

Die Übereinstimmung mit den Messungen befriedigt einigermaßen, jedoch braucht man, um dies zu erreichen, das ganz sicher zu große Trägheitsmoment

$$2{,}95 \cdot 10^{-41}\ \mathrm{g \cdot cm^2}.$$

5. für $\varrho = -1$ Kurve XV (Fig. 4),

die sich den Messungen gut anpaßt, aber ein Trägheitsmoment von

$$3{,}78 \cdot 10^{-41}\ \mathrm{g \cdot cm^2}$$

liefert.

c) Für $m_0 = 2$ und $\varrho = 0$ erhält man Kurve XVI, die fast genau wie VIII verläuft. Sie läßt sich mit den Meßresultaten einigermaßen in Übereinstimmung bringen, führt dann aber zu einem noch etwas größeren Trägheitsmoment als VIII.

Die Auswahl der ϱ-Werte scheint reichhaltig genug zu sein. Sieht man sich die Kurven $-\frac{C_r}{R}$ als Funktion von $\frac{1}{\beta}$ — im einzelnen näher an, so kann man stets beim Übergang von einem ϱ-Wert zu einem anderen einen gewissen systematischen Gang feststellen, so daß sich der ungefähre Verlauf der Kurve für einen dazwischenliegenden Wert von ϱ mit ziemlicher Sicherheit voraussagen läßt. Auch bei festgehaltenem ϱ läßt sich oft ein Gang mit der Änderung von m_0 beobachten, ebenso beim Vergleich von Kurven, deren Zustandssummen sich nur durch das Quantengewicht unterscheiden. Nach alledem scheint es, als ob man durch Variation von ϱ und σ allein bei den gewählten Gewichten nicht zum Ziele gelangt, und daß vielmehr eine Änderung der Gewichte in irgend einer Form notwendig ist.

Eine Möglichkeit, die nicht unter das obige Schema fällt, besteht darin, daß man der Größe ϱ doppeltes Vorzeichen gibt, also zuläßt, daß der Elektronendrehimpuls senkrecht zur Figurenachse bei einem Teil der Moleküle dieselbe Richtung, bei dem anderen Teil die entgegengesetzte Richtung hat, wie die entsprechende Komponente des Gesamtdrehimpulses. Im allgemeinen bringen diese Kurven nichts wesentlich Neues. Fast immer ist ihre Zustandssumme, wenn nicht identisch mit einer aus der oben gegebenen Übersicht, dann jedoch einer von ihnen so ähnlich, daß bei der geringen Abweichung eine erhebliche Verbesserung nicht zu erwarten ist. Die wenigen wirklich verschiedenen Kurven werden zurzeit noch genauer berechnet.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. F. Reiche ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer für sein stetes förderndes Interesse meinen aufrichtigsten Dank sagen.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität.

Das Biegen des Steinsalzes in Luft und Wasser.

Von **Marie Lewitsky** in Leningrad.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1925.)

Es wird die Elastizitätsgrenze des Steinsalzes beim Biegen röntgenographisch und mit Spiegel und Skale gemessen. Die röntgenographisch bestimmte Grenze fällt nicht mit der Elastizitätsgrenze f, sondern mit dem Anfang des Fließens f' des Steinsalzes zusammen. Zwischen f und f' bemerkt man fast keine Änderung der Laueflecke, wenn man auch die Flecke nach langzeitiger Belastung in diesem Gebiete photographiert, im Punkte f' beginnt eine stetige Ausdehnung der Flecke. Die Elastizitätsgrenze f des Bachmuter Steinsalzes ist gleich 720 g/mm², der Elastizitätsmodul E gleich 4179 kg/mm² bei Zimmertemperatur und entsprechend gleich 400 g/mm² und 3380 kg/mm² bei 300° C. In Wasser und NaCl-Lösungen bleiben f und E dieselben. Das Fließen des Steinsalzes beginnt aber in Wasser gleich nach der Elastizitätsgrenze. Dieser Umstand nebst der vergrößerten Festigkeit erklärt die Plastizität des Steinsalzes unter dem Wasser. — Die röntgenographische Grenze bleibt in Wasser auch dieselbe. Das führt zu der Vermutung: 1. daß die Deformation zwischen den Spannungen f und f' hauptsächlich aus reiner Translation besteht; 2. daß f' den Anfang der Zerstörung des Kristallgitters darstellt, welcher nur von den molekularen Kräften des Steinsalzes abhängt.

1. Die röntgenographische und mechanische Untersuchung.

In unserer früheren Arbeit[1]) haben wir die Kurve gegeben, welche für das Bachmuter Steinsalz die Abhängigkeit seiner röntgenographisch gemessenen Elastizitätsgrenze beim Biegen von der Temperatur darstellt. Die benutzten Steinsalzprismen hatten die Dimensionen $3{,}1 \times 2{,}5 \times 13{,}8$ mm³. Die Länge war also zu klein im Vergleich mit den Querdimensionen, weshalb die Elastizitätsgrenze zu hoch berechnet wurde. Diese für die einfache Rechnung ungeeigneten Dimensionen wurden in der Absicht gewählt, einen möglichst größeren Teil des Prismas in das Röntgenbündel zu stellen. In den nachfolgenden Versuchen benutzte ich Prismen von den Dimensionen ungefähr $4 \times 2 \times 50$ mm³ und $5 \times 5 \times 65$ mm³. Der mittlere Teil, wo die biegende Kraft angelegt wurde, stand im Röntgenlichte, so daß die Strahlen in der Richtung des Biegepfeiles gingen. So erwies sich die Methode am empfindlichsten[2]). Die Belastung geschah mittels eines paraffinierten Fadens oder (im Ofen) mittels eines feinen Ni-Chromdrahtes, der das Prisma als doppelte Schlinge umfaßte und durch eine Blockrolle mittels eines veränderlichen Gewichts gespannt wurde. Das Prisma lag frei auf den Kanten zweier Stahlprismen, die im Abstande

[1]) A. Joffé und M. Lewitsky, ZS. f. Phys. **31**, 580, 1925.

[2]) Vgl. J. Leonhardt, ZS. f. Krist. **61**, 100, 1925.

von 5 cm bzw. 6,45 cm auf einem Brett befestigt wurden. Als Gewicht diente ein Gefäß, das allmählich mit Quecksilber gefüllt werden konnte. Das Quecksilber wurde sehr langsam eingegossen, und man wartete auf volle Ruhe des Gefäßes: es war deutlich zu sehen, daß die lebendige Kraft des angehängten Gewichts die Belastung wesentlich vergrößerte[1]).

Die röntgenographisch gemessenen Größen der Elastizitätsgrenze bei verschiedenen Temperaturen sind in Fig. 1 gegeben. Bei Zimmertemperatur erwies sich die Elastitätsgrenze wieder zu hoch im Vergleich mit den Zahlen von Polanyi und Ewald[2]).

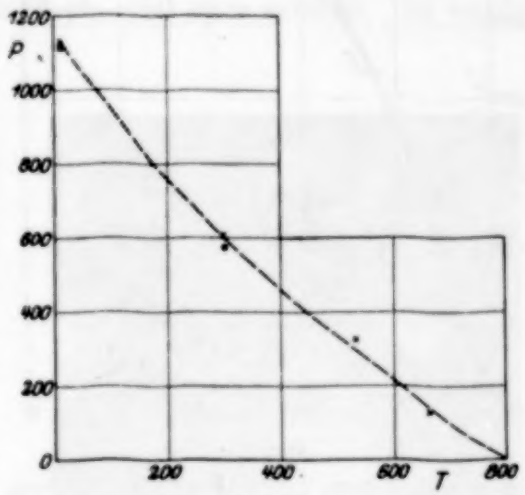


Fig. 1.

Es entsteht die Frage, ob dieser Unterschied nicht in der Methode der Bestimmung liege? Deshalb unternahm ich weiter die Untersuchung der Elastizitätsgrenze nach der üblichen Methode mit Spiegel und Skale. Zwecks größerer Empfindlichkeit verwendete ich drei Spiegel, die so befestigt wurden, wie es Fig. 2 zeigt. Den Neigungswinkel des Spiegels berechnete ich nach der Formel $\operatorname{tg}\Theta = \frac{n_2 - n_1}{6D + 3d}$, wo $n_2 - n_1$ die Verschiebung der Skale, D den Abstand zwischen dem ersten Spiegel und der Skale uud d den Abstand zwischen den Spiegeln und 2 darstellt. Das erhaltene Diagramm des

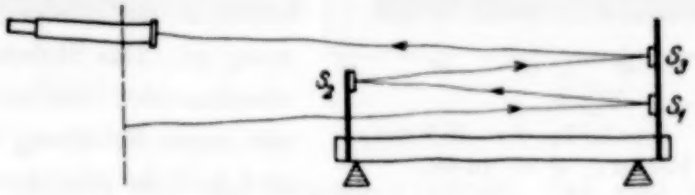


Fig. 2.

Biegens eines Steinsalzprismas ist in der Fig. 3 gegeben. Bei einer Belastung, die kleiner als 900 g war, konnte man keine bleibende Deformation bemerken. Nach der Geraden des Hookeschen Gesetzes müßte ihr Anfang bei 860 g liegen. Die Elastizitätsgrenze berechnet sich

[1]) Vgl. Kindt, Diss. Greifswald, S. 12, 1925.

[2]) M. Polanyi und W. Ewald, ZS. f. Phys. **28**, 29, 1924. M. Polanyi und G. Sachs, ZS. f. Phys. **33**, 697, 1925.

daraus zu 720 g/mm²; in zahlreichen Versuchen lag sie zwischen 700 und 750 g/mm².

Offenbar ist das Bachmuter Steinsalz weniger plastisch als das von M. Polanyi und W. Ewald benutzte. Dies zeigen auch die weiteren Versuche mit nassem Steinsalz, welches gar nicht so biegsam war wie bei den genannten Autoren.

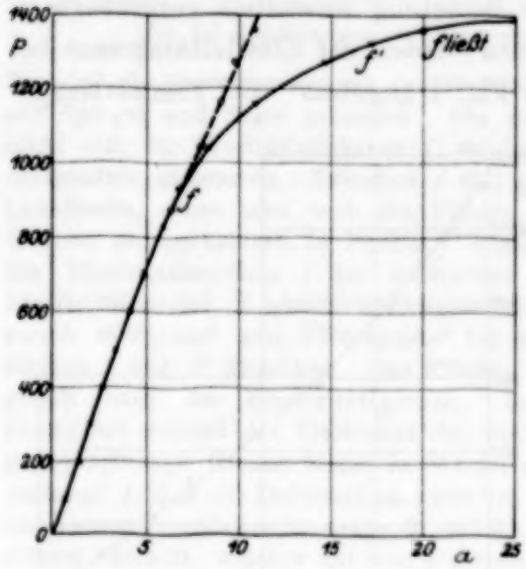


Fig. 3.
a u. $b = 4{,}85$ mm; $l = 64$ mm; $D = 130$ cm; $d = 6{,}7$ cm.

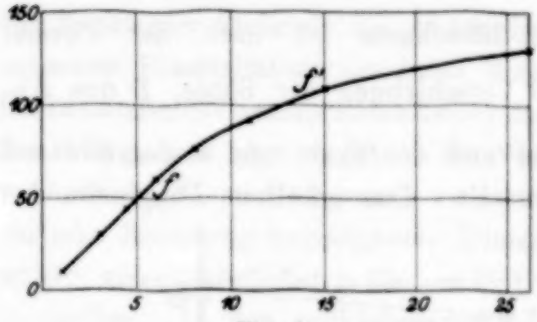


Fig. 4.
$a = 3{,}85$; $b = 1{,}97$; $l = 48{,}9$ mm; $D = 100$ cm; $d = 10$ cm.

Der Elastizitätsmodul berechnete sich im Mittel zu 4197 kg/mm².

Bei 1460 g, d. h. bei einer Spannung von 1260 g/mm², brach der Stab, so daß die Festigkeit sich auch höher erwies als bei Polanyi und Ewald.

Sogleich nach der Elastizitätsgrenze F (Fig. 3) stellt sich die volle Deformation in wenigen Sekunden ein und scheint weiter unverändert zu bleiben, solange die Belastung nicht geändert wird. Wenn man sich aber der Spannung 1100 g/mm² (Belastung 1325 g, Punkt f' in Fig. 3) nähert, so ändert sich das Verhalten des Steinsalzes: die Deformation nimmt mit der Zeit bei gegebener Spannung zu. Das Steinsalz fließt mit abnehmender Geschwindigkeit, die mit neuer Belastung wieder steigt und bald in eine konstante übergeht; hier aber bricht der Stab. Wenn wir die Spannung 1112 g/mm², bei welcher diese Erscheinung erst merklich auftritt, mit der röntgenographisch bestimmten Elastizitätsgrenze (Fig. 1) vergleichen, so sehen wir, daß beide Zahlen sehr nahe zusammenfallen.

In Fig. 4 ist das Biegungsdiagramm eines Steinsalzprismas bei 300° C dargestellt. Die Elastizitätsgrenze liegt meistens bei 400 g/mm², der Anfang des Fließens bei 575 g/mm². Der Dehnungsmodul berechnet sich zu 3380 kg/mm².

Wenn wir die Punkte f' bei Zimmertemperatur und bei 300° in Fig. 1 als kleine Kreise auftragen, so sehen wir, daß sie sehr nahe auf die Kurve fallen.

Es scheint also, daß die röntgenographisch gemessene Elastizitätsgrenze in Wirklichkeit nur den Punkt f' ergibt, wo die Vergrößerung der Deformation mit der Zeit auftritt. Man kann aber vermuten, daß die visuelle Beobachtung der Laueflecke eine zu unempfindliche Methode bildet, und daß die Ausdehnung der Flecke viel eher anfängt. Es wurde

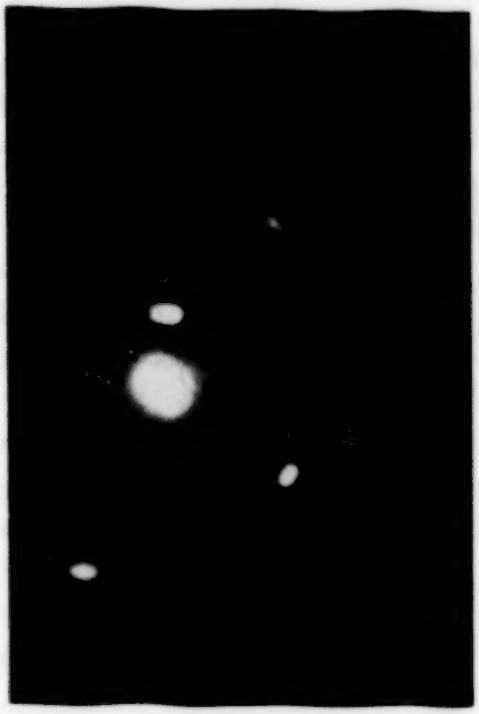


Fig. 5.

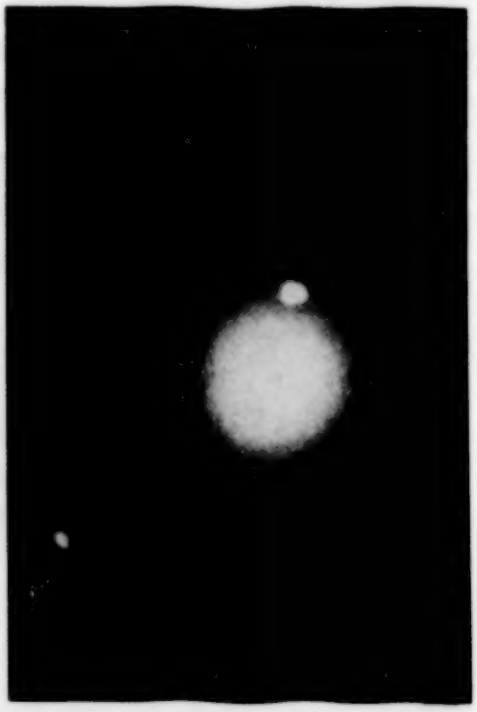


Fig. 6.

aber schon früher[1]) von uns besonders betont, daß man stundenlang warten kann, ohne daß eine Ausdehnung der Flecke bemerkbar wird, wenn die Belastung etwas kleiner ist, als sie der röntgenographischen Elastizitätsgrenze entspricht. Nimmt man aber bei gegebener Temperatur die Spannung P von Fig. 1, so bemerkt man schon nach einigen Minuten das Fließen der Flecke. Deshalb darf man von vornherein sagen, daß bei der Spannung P die Geschwindigkeit der Fleckausdehnung sehr

[1]) A. Joffé, M. Kirpitschewa und M. Lewitsky, ZS. f. Phys. **22**, 291, 1924.

rasch zunimmt. Es bleibt aber nicht ausgeschlossen, daß eine sehr langsame Dehnung auch auf der Strecke ff' existiert.

Um diese Frage aufzuklären, photographierte ich das Lauediagramm eines Prismas ($4{,}44 \times 4{,}38 \times 64\ mm^3$) vor dem Biegen. Dann belastete ich die Mitte des Prismas mit der Biegespannung etwa $1000\ g/mm^2$ und ließ es belastet 6 Tage an ruhigem Orte hängen. Nach dieser langzeitigen Belastung photographierte ich wieder die Mitte des Prismas in weißem Röntgenlichte. Weiter belastete ich dasselbe Prisma mit der Biegespannung von ungefähr $1100\ g/mm^2$, ließ es so 12 Stunden und photographierte wieder. Alle drei Röntgenogramme sind in Fig. 5, Fig. 6 und Fig. 7 gegeben. Man sieht, daß bei der ersten Spannung, welche ziemlich hoch über der Elastizitätsgrenze, aber zwischen f und f' liegt, die Änderung der Flecke ganz unwesentlich ist; wahrscheinlich stellt sich diese Änderung wie die Deformation selbst nur in den ersten Sekunden ein. Bei der zweiten Spannung, die ganz nahe dem Punkte f' liegt, ist schon eine „Verlängerung" der Flecke erkennbar, welche in einer sprungweisen Zerteilung der Flecke besteht. Es scheint, daß die Änderung der Flecke der bleibenden Deformation völlig parallel geht.

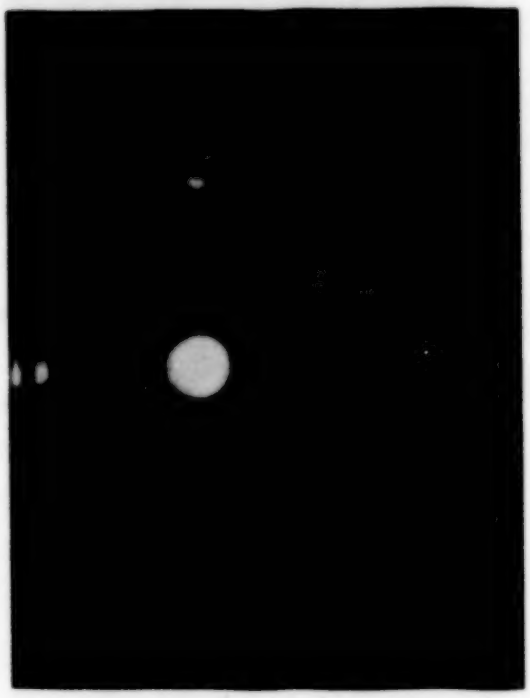


Fig. 7.

Aus den letzten Versuchen folgt, daß die mit der Zeit wachsende Ausdehnung der Flecke nur bei dem Punkte f' beginnt, so daß die röntgenographische Beobachtung ziemlich genau den Anfang des Fließens messen soll.

In letzter Zeit haben wir noch einige Stücke Steinsalz aus Deutschland erhalten. Die Elastizitätsgrenze dieses Steinsalzes erwies sich etwas höher als bei dem Bachmuter Salz, der Elastizitätsmodul ist derselbe. Das zeigt, daß die Elastizitätsgrenze im Gegenteil zum Elastizitätsmodul keine Materialkonstante bildet, sondern von Beimischungen und von der Entstehungsgeschichte des Kristalls abhängt.

2. Einwirkung von Wasser. M. Polanyi und W. Ewald behaupten[1]), daß die Elastizitätsgrenze des Steinsalzes in Wasser, wo das Steinsalz viel plastischer wird, kleiner als in Luft sei und sogar mehr als doppelt so klein. Sie haben aber keine direkten Messungen der Elasti-

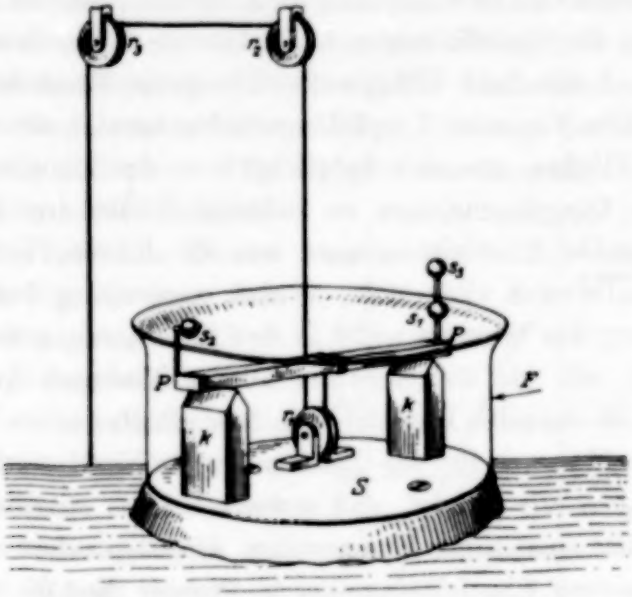


Fig. 8.

zitätsgrenze in Wasser angestellt. Zur Aufklärung der Frage betreffs Erniedrigung der Elastizitätsgrenze machte ich Versuche mit dem Biegen der Steinsalzprismen in NaCl-Lösungen und in reinem Wasser. Die Versuchseinrichtung ist in Fig. 8 dargestellt. Hier ist S eine Stahlscheibe, kk Stahlprismen, PP ein Steinsalzstab, r_1, r_2, r_3 drei Blockrollen, für welche das Reiben in Betracht genommen wurde, T ein Glaszylinder und s_1, s_2, s_3 die drei oben schon erwähnten Spiegel.

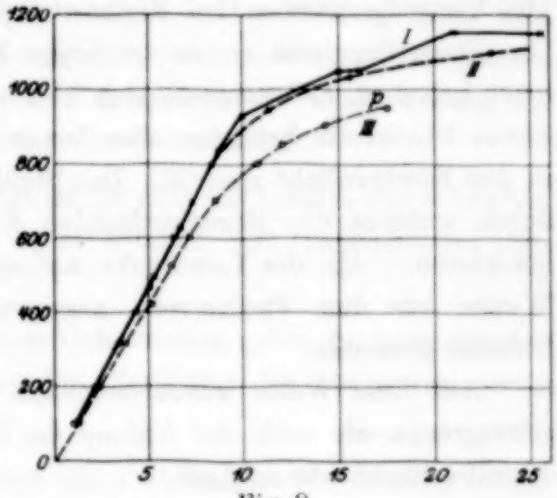


Fig. 9.

In Fig. 9 sind drei Biegungskurven gegeben:

I. für ein mit Wasser angefeuchtetes Steinsalzprisma;

II. für ein in fast gesättigter Lösung befindliches;

III. für ein in Wasser gebogenes.

[1]) l. c.

Die Dimensionen der Prismen sind fast dieselben wie in Fig. 3. Der letzte Versuch wurde mit einer Beobachtung der Zeit verknüpft. Das Wasser wurde im Punkte p abgesaugt und die Querdimensionen gemessen. Es wurde grob angenommen, daß das Auflösen des Salzes in den letzten Sekunden (nach der Elastizitätsgrenze) der Zeit proportional ist, und daraus die Querdimensionen im Punkte f berechnet. Auf diese Weise ergab sich die Zahl 770 g/mm². Die ganze Versuchszeit war etwa 10 Minuten. Die Versuche I und II verliefen normal, aber man wartete nicht auf das Fließen, um sich möglichst von der Einwirkung der Verminderung der Querdimensionen zu befreien. Alle drei Kurven geben fast genau dieselbe Elastizitätsgrenze wie die Kurve Fig. 3. Dies Resultat wiederholte sich viele Male, so daß man sicher behaupten kann, daß die Wirkung des Wassers nicht in der Herabsetzung der Elastizitätsgrenze besteht, wie sie üblicherweise in der Mechanik gemessen wird.

Unlängst ist dasselbe Resultat von Stud. B. Pines im Laboratorium von Prof. A. Joffé auch für die Torsion des Steinsalzes erhalten.

Früher haben wir gezeigt, daß sowohl bei der einseitigen Dehnung als auch bei der einseitigen Kompression des Steinsalzes die röntgenographisch gemessene Elastizitätsgrenze in Wasser dieselbe bleibt. Jetzt habe ich auch beim Biegen des Steinsalzes in Wasser den Anfang der Veränderung der Laueflecke beobachtet, und es wurde gefunden, daß dieser Anfang in Wasser wie auch in Luft bei derselben Spannung eintritt. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur und bei 90° C angestellt. Das Steinsalzprisma wurde zu diesem Zwecke auf einem schmalen Stahlbrett befestigt, auf welchem sich kleine prismatische Unterlagen und eine kleine Blockrolle befanden, das Ganze in ein Probierrohr eingeführt und in das Röntgenlicht gestellt. Das Stahlbrett hatte ein Loch in der Mitte, durch welches die Röntgenstrahlen die Mitte des Steinsalzprismas beleuchteten. Als die Laueflecke anfingen sich auszudehnen, wurde das Wasser aus dem Probierrohr abgesaugt und die Querdimensionen des Prismas gemessen.

Auf diese Weise wurde bewiesen, daß sowohl die wirkliche Elastizitätsgrenze als auch der Anfang der Dehnung der Laueflecke in Wasser derselbe bleibt wie in Luft.

Ich möchte hier besonders betonen, was weiter noch näher besprochen wird, daß der Punkt f' (Fig. 3) auch in Wasser eine besondere Rolle für die bleibende Deformation spielt.

Worin besteht dann aber die merkwürdige Einwirkung des Wassers auf die Plastizität des Steinsalzes?

Der einzige scharfe Unterschied, welchen man bei den Versuchen mit den Spiegeln in Wasser im Vergleich mit denen in Luft bemerkt, ist die viel größere Deformation, sobald die Elastizitätsgrenze überschritten wird. Das ist schon in Fig. 9 bemerkbar, wo die Kurven nach dem Punkte *f* viel flacher als in Fig. 3 verlaufen. Noch klarer wird die Erscheinung, wenn man auf das Fließen des Steinsalzes wartet. Gewiß stört dabei das Auflösen des Salzes, welches das scheinbare Fließen hervorruft, aber wenn man in fast gesättigter Lösung beobachtet, so wird die Erscheinung einfacher. Fig. 10 gibt das Biegungsdiagramm in gesättigter Lösung eines Steinsalzstabes von den gleichen Dimensionen wie in Fig. 9, wenn man bei jeder Belastung auf die Vergrößerung der Deformation wartet. Das Fließen mit abnehmender Geschwindigkeit beginnt gleich nach dem Punkte *f*, und man bemerkt in der Lösung nicht die Grenze *f'*, die in Luft beobachtet wurde. Die Erscheinung läßt sich gar nicht durch das Auflösen des Salzes erklären, denn erstens konnte dann die Geschwindigkeit des Fließens nicht abnehmen und wieder steigen und zweitens, wenn man die Verminderung der Querdimensionen mißt (welche während des ganzen Versuches ungefähr 0,6 Proz. bildet), so entspricht die Vergrößerung der Spannung gar nicht der Vergrößerung der Deformation.

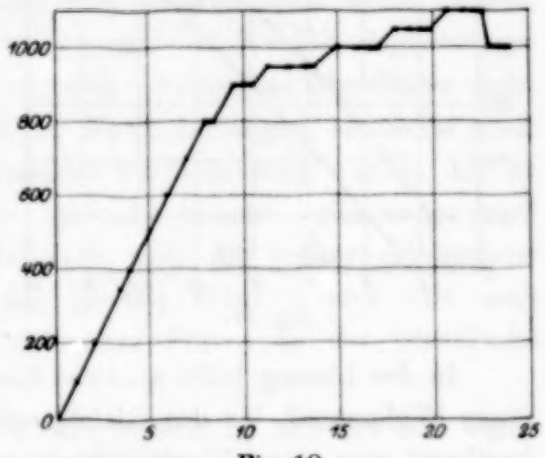


Fig. 10.

Wenn die Lösung nicht gesättigt ist, so geht das Fließen viel schneller, und in Wasser erhält man das echte Fließen mit zunehmender Geschwindigkeit.

Die Vergrößerung der bleibenden Deformation nebst der vergrößerten Festigkeit erklären die Erscheinung der Plastizität des Steinsalzes unter Wasser.

Besonders merkwürdig ist, daß die Deformation in Wasser weiter dauert, sogar wenn die Belastung vermindert wird. In Fig. 10 wurden bei der Belastung von 1250 g, als das Fließen anfing, 100 g weggenommen; das Fließen dauerte fort, aber mit viel kleinerer Geschwindigkeit. Alle horizontalen Strecken entsprechen der Zeit 5 bis 10 Minuten, die letzte aber fast 20 Minuten.

Diese Erscheinung könnte man so erklären, daß die bleibende Deformation beim Auflösen ohne Verfestigung des Steinsalzes vor sich geht. Das ist aber nicht der Fall. Denn wenn man die Belastung schnell ausführt, so steigt die Elastizitätsgrenze in der Lösung auch genau so wie in Luft. In Fig. 11 ist die Kurve I für einen Steinsalzstab in fast gesättigter Lösung erhalten; in dem Punkte k wurde der Stab entlastet und die Lösung abgesaugt. Die Kurve II gehört dem feuchten Stabe. Diese Kurve geht wieder durch den Punkt k, bis zu welchem das Hookesche Gesetz sich bewährt, und fängt weiter an flacher zu werden. Die neue Elastizitätsgrenze liegt aber niedriger als die Elastitätsgrenze in Luft bei derselben bleibenden Deformation. In diesem Sinne ist die Verfestigung kleiner als in trockenem Steinsalz.

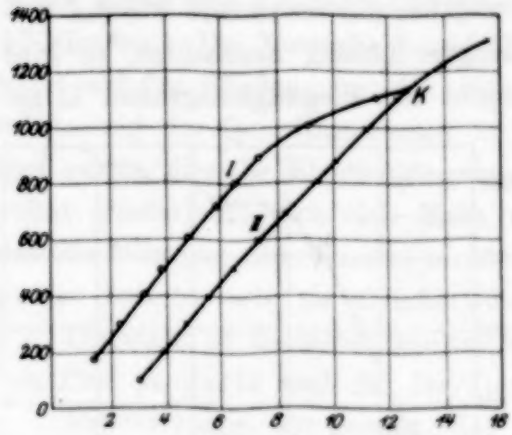


Fig. 11.

In der Lösung trifft also das Anwachsen der bleibenden Deformation einen Widerstand, bis das Gleichgewicht eintritt. Dieses Gleichgewicht bestimmt eine neue Elastizitätsgrenze. In reinem Wasser sinkt dieser Widerstand wahrscheinlich auf Null herab, und wir haben keine Verfestigung.

Bei jeder nachfolgenden Belastung verlangsamt sich das Fließen jedoch mehr, als dies einem konstanten Widerstande entsprechen würde (Fig. 10), so daß der Widerstand sich während der Bewegung zu vergrößern scheint.

Bei jeder neuen Belastung setzt das Fließen aufs neue ein mit einer Geschwindigkeit, welche größer ist als die Anfangsgeschwindigkeit bei vorhergehender Belastung, und das zeigt, daß der früher gebildete Widerstand nicht überwunden, sondern, wenigstens teilweise, zerstört wurde, um aufs neue zu wachsen. Von diesem Standpunkte aus wird verständlich, weshalb bei der Verminderung der Belastung die Bewegung noch andauert. Die Fähigkeit des Widerstandes, während der Bewegung zu wachsen, wird bei weiterer Belastung immer schwächer und verschwindet endlich, so daß die Bewegung sogar beschleunigt wird.

3. Einige Überlegungen über den Mechanismus der bleibenden Deformation. Wenn wir alle oben beschriebenen Versuche zusammenstellen, so kommen wir zu einigen neuen Vorstellungen über den Mechanismus der bleibenden Deformation.

Die bleibende Deformation erscheint bekanntlich, wenn die Spannung des reinen Schiebens in der natürlichen Gleitfläche des Kristalls erreicht wird. Die molekularen Schichten gleiten dann in Steinsalz parallel zur Dodekaederfläche und treten auf die Oberfläche des Kristalls hinaus. Dadurch bilden sich auf der Oberfläche Falten, und die Oberfläche widersteht dieser Faltenbildung desto mehr, je weiter das Gleiten geht. Die Oberfläche bleibt aber für die Deformation träge, und die molekularen Schichten bleiben in ihrer neuen Lage, wenn die äußere Kraft weggenommen wird.

In Wasser verliert die Oberfläche ihre widerstehende Kraft, wie es zuerst L. Milch und dann M. Polanyi und W. Ewald angenommen haben[1]), und das Gleiten geht frei vor sich. Wenn die Oberfläche nicht genügend weich geworden ist, d. h. in NaCl-Lösungen, so bleibt noch einiger Widerstand, der mit zunehmender Faltenbildung wächst, bis er mit der schiebenden Kraft ins Gleichgewicht kommt. Ein neuer Stoß zerstört das Gleichgewicht der Teilchen, und die früher entstandene Spannung der Oberfläche sinkt; das Gleiten fängt wieder mit noch größerer Geschwindigkeit an, bis sich neue Falten an der Oberfläche bilden.

In Luft wird bei dem Punkte f' die Oberfläche zerstört und wahrscheinlich in eine Schicht von kleinen Kristalliten verwandelt. Bei der Ausdehnung von Steinsalzzylindern haben wir diese Schicht deutlich unter dem Mikroskop gesehen, als der Punkt f' überschritten wurde. Diese Kristallitenschicht bildet keinen Widerstand für die Bewegung der inneren Flächen. Die einzelnen Kriställchen gleiten übereinander und das Röntgenogramm erfährt eine schnelle Veränderung, die weiter und weiter vor sich geht.

In dem Gebiete ff' hat man keine wesentliche Ausdehnung der Laueflecke und das führt zu der Vermutung, daß die molekularen Flächen sich selbst parallel bleiben, d. h. daß die Deformation aus reiner Translation besteht.

Diese Vermutung wird von der Tatsache gestützt, daß in Wasser die röntgenographische Grenze dieselbe bleibt.

In Wasser werden die Translationen erleichtert, und deshalb bekommt man eine wesentliche Deformation, bevor der Punkt f' erreicht wird (ein Fließen ohne Ausdehnung der Laueflecke). Auf die Größe der schiebenden Kraft kann das Wasser natürlich keinen Einfluß haben, wohl aber

[1]) M. Polanyi und W. Ewald, l. c. S. 30.

auf die Größe ihrer Wirkung. Deshalb bleibt die Elastizitätsgrenze dieselbe, die Deformation aber wächst. Im Punkte f' überschreitet die Spannung die molekularen Kräfte, es fängt die Zerstörung des Kristallgitters an, und es beginnt die Ausdehnung der Laueflecke. Es wird

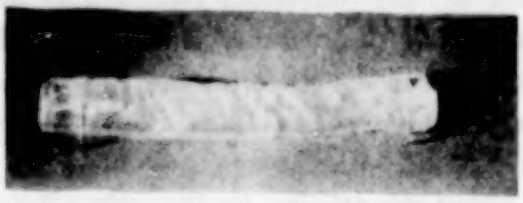


Fig. 12.

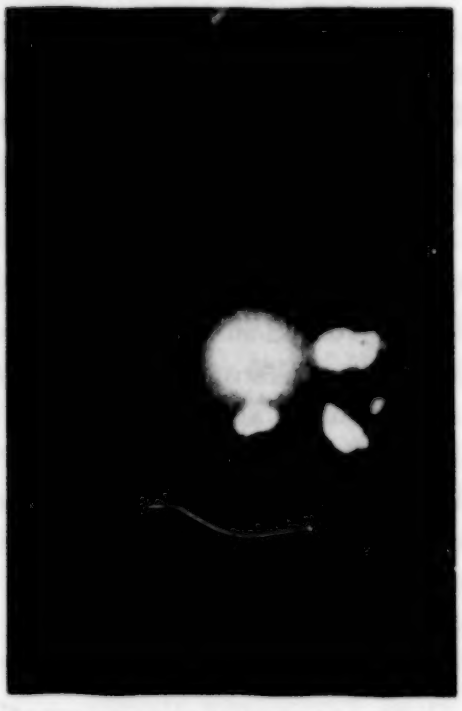


Fig. 13.

verständlich, daß dieser Punkt nur von den molekularen Kräften des Steinsalzes abhängt und deshalb in Wasser unverändert bleibt.

Aus diesem Grunde kann man erwarten, daß im Wasser eine große Deformation erreicht werden kann, ohne eine wesentliche Ausdehnung der Laueflecke zu bewirken.

In Fig. 12 ist ein Steinsalzprisma photographiert, das in Wasser wesentlich aufgelöst und dann vorsichtig gebogen wurde. In Fig. 13 ist

das entsprechende Röntgenogramm dargestellt. Fig. 14 gibt das Röntgenogramm gleich nach dem Anfang des Fließens eines im Ofen gebogenen Steinsalzprismas ($3{,}85 \times 1{,}97 \times 50\,\text{mm}^3$). Leider ist dieses Prisma verlorengegangen, aber ich kann behaupten, daß seine Biegung trotz seiner Dimensionen für das Auge nicht merkbar war. Jedenfalls ist die kleine Ausdehnung der Laueflecke für das erste Prisma auffallend im Vergleich

Fig. 14.

mit seiner großen Deformation. Das scheint zugunsten der Erklärung zu dienen, daß die Deformation hier zum größten Teile aus reinen Translationen bestand. Es muß noch bemerkt werden, daß die Ausdehnung der Flecke zum Teil der Krümmung der Kristallteile zuzuschreiben ist.

Zusammenfassung.

1. Die röntgenographisch gemessene Elastizitätsgrenze fällt nicht mit der nach üblicher Methode bestimmten Elastizitätsgrenze des Steinsalzes, sondern mit dem Anfang seines Fließens zusammen.

2. Im Gebiete zwischen der Elastizitätsgrenze f und dem Anfang des Fließens f' (Fig. 3) bemerkt man keine wesentliche Ausdehnung der Laueflecke.

3. Die Elastizitätsgrenze des Bachmuter Steinsalzes wurde gleich 720 g/mm², der Elastizitätsmodul gleich 4197 kg/mm² bei Zimmertemperatur und gleich 400 g/mm² und 3380 kg/mm² bei 350° entsprechend gefunden.

4. In NaCl-Lösungen und in reinem Wasser bleiben die Elastizitätsgrenze und der Elastizitätsmodul dieselben.

5. Die röntgenographisch bestimmte Grenze f' bleibt auch dieselbe.

6. Das Fließen in Wasser beginnt gleich nach der Elastizitätsgrenze.

7. Die viel größere bleibende Deformation in Wasser, zusammen mit der vergrößerten Festigkeit, erklärt die Plastizität des Steinsalzes unter Wasser.

8. Auf Grund der vorstehenden Resultate (2., 5., 6.) ist die Vermutung ausgesprochen, daß die bleibende Deformation im Gebiete ff' aus reinen Translationen besteht. Dadurch wird die geringe Ausdehnung der Laueflecke in einem unter Wasser gebogenen Steinsalzstab erklärt.

9. Die Spannung f' mißt den Anfang der Zerstörung des Kristallgitters, welcher durch die molekularen Kräfte des Steinsalzes bestimmt wird und deshalb in Luft und Wasser derselbe bleibt.

Diese Arbeit ist auf Anregung von Herrn Akademiker A. Joffé ausgeführt und gehört zu einer Reihe von Untersuchungen des festen Körpers, die in seinem Laboratorium im Gange sind. Herrn Akademiker A. Joffé bin ich für viele wertvolle Ratschläge und Besprechungen zu Dank verpflichtet.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut.

Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums mit Berücksichtigung der Massenveränderung bei der Ausstrahlung.

Von **M. Bronstein** in Kiew.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1925.)

Auf Grund des Einsteinschen Gesetzes von der Trägheit der Energie wird die Bewegung eines Elektrons im Felde einer festen punktförmigen positiven Ladung untersucht, wobei die Ruhmasse des Elektrons, dem obengenannten Einsteinschen Gesetz gemäß, als eine Funktion der Koordinaten betrachtet wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchung weichen beträchtlich von den entsprechenden Ergebnissen der Sommerfeldschen Theorie ab.

Das wichtigste Resultat der speziellen Relativitätstheorie ist der bekannte Satz von der Trägheit der Energie, nach welchem die Masse eines Körpers stets seinem Energieinhalt proportional ist, so daß die Gesamtmasse eines mechanischen Systems notwendig abnehmen muß, wenn das System durch Ausstrahlung einen Teil seiner Energie verliert [1]). Dabei verkleinert sich die Masse des Systems um Δm, wenn die ausgestrahlte Energie

$$\Delta E = c^2 \Delta m \tag{1}$$

beträgt (c ist die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raume außerhalb jedes Schwerefeldes, also nach der speziellen Relativitätstheorie eine universelle Konstante). Die dem System entzogene Masse läßt sich in der dabei frei werdenden Strahlungsenergie wiederfinden. Wenn ein Körper umgekehrt durch Absorption eine Energiemenge aus dem Strahlungsfelde übernimmt, so nimmt seine Masse um den entsprechenden Betrag zu. Allgemeiner ist der gesamte Energieinhalt E eines mechanischen Systems mit seiner Masse m durch die Formel

$$E = m c^2 \tag{2}$$

verknüpft.

Wir wollen jetzt diese allgemeinen Sätze zur Behandlung der Bewegung eines einfachen mechanischen Systems, das aus einem punktförmigen Elektron im Coulombschen Felde einer festen Ladung besteht,

---

[1]) Vgl. z. B. A. Einstein, Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig? Ann. d. Phys. **17**, 639, 1905; oder die Sammlung „Das Relativitätsprinzip", herausgegeben von Blumenthal, 4. Aufl., S. 51—53, Leipzig, Teubner, 1922.

benutzen. Die potentielle Energie eines solchen Systems ist gleich $-\frac{e^2 Z}{r}$, wo e die Elektronenladung, Ze die Ladung des festen Kraftzentrums, und r den jeweiligen Abstand des Elektrons von diesem Zentrum bedeutet. Das betrachtete mechanische System ist in keiner Weise mit dem wasserstoffähnlichen Atom von der Ordnungszahl Z identisch, denn das letztere besteht aus zwei Körpern (dem Z-fach geladenen Kern und dem Elektron), während das betrachtete System nur aus einem Körper besteht (dem Elektron, welches sich in dem mit dem Quadrat der Entfernung vom Koordinatenursprung abnehmenden Kraftfelde befindet). Ein grundlegender Unterschied zwischen der in diesem Artikel behandelten Aufgabe und dem Problem des wasserstoffähnlichen Atoms besteht darin, daß wir es im ersteren Falle mit dem Einkörperproblem zu tun haben, im letzteren mit dem Zweikörperproblem.

Es handelt sich also um folgendes: der Energieinhalt unseres Elektrons ist, wenn es in unendlicher Entfernung vom Koordinatenursprung ruht, gleich $m_0 c^2$, wo m_0 seine Ruhmasse in unendlicher Entfernung bedeutet. Wenn aber dieses Elektron in endlicher Entfernung r vom Koordinatenursprung ruht, ist der Energieinhalt unseres aus einem einzelnen Elektron bestehenden mechanischen Systems nicht $m_0 c^2$ schlechthin, sondern $m_0 c^2 - \frac{e^2 Z}{r}$, weil wir zur Energie $m_0 c^2$ des in unendlicher Entfernung ruhenden Elektrons nun die potentielle Energie $-\frac{e^2 Z}{r}$ hinzufügen müssen. Nach dem Gesetz von der Trägheit der Energie ist die Masse des aus einem in der Entfernung r vom Koordinatenursprung ruhenden Elektron bestehenden Systems gleich seiner Energie unter diesen Bedingungen, geteilt durch c^2, d. h.

$$\mu_0 = \frac{m_0 c^2 - \frac{e^2 Z}{r}}{c^2} = m_0 - \frac{e^2 Z}{c^2 r},$$

wo μ_0 die Ruhmasse des Elektrons in der Entfernung r bedeutet. Wir können auch schreiben

$$\mu_0 = m_0\left(1 - \frac{\varrho}{r}\right), \tag{3}$$

wo die Größe

$$\varrho = \frac{e^2}{m_0 c^2} Z, \tag{4}$$

die offenbar die Dimension der Länge hat, in gewissem Sinne die Rolle eines Radius des Kernes spielt, denn das punktförmige Elektron kann in keiner Weise auf einen kleineren Abstand als ϱ zum Koordinatenursprung gebracht werden (im entgegengesetzten Falle würde die Ruhmasse μ_0 negativ). Die Größe ϱ ist auch dem Gravitationsradius des Zentralkörpers in der berühmten Schwarzschildschen Lösung des Gravitationsproblems für das kugelsymmetrische Schwerefeld einigermaßen analog. Zahlenmäßig erhalten wir

$$\varrho = 0{,}281 \cdot 10^{-12} \cdot Z \text{ cm}, \tag{5}$$

indem wir $\frac{e}{c}$ und $\frac{e}{m_0 c}$ gleich $1{,}591 \cdot 10^{-20}$ bzw. $1{,}769 \cdot 10^{7}$ setzen.

Die Formel (3) ist von großer Bedeutung für alle späteren Überlegungen: sie zeigt, daß die Ruhmasse des Elektrons in unserem Problem von seiner potentiellen Energie, also von seiner Lage im elektrischen Felde abhängig ist. Das ist eine notwendige Folgerung aus dem Einsteinschen Gesetz von der Trägheit der Energie. In der Sommerfeldschen Theorie der Feinstruktur[1]) ist hingegen die Ruhmasse des Elektrons als eine konstante Größe betrachtet: daher die Unterschiede zwischen den folgenden Ergebnissen und denjenigen Sommerfelds.

In der Sommerfeldschen Theorie der Feinstruktur ist das kinetische Potential[2]) des Elektrons

$$F = -m_0 c^2 \sqrt{1-\beta^2} + \text{const}, \tag{6}$$

wo β das Verhältnis der Elektronengeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Wir wollen die willkürliche Konstante so bestimmen, daß das kinetische Potential F für $\beta = 0$ gleich Null sei. Wir setzen demgemäß

$$F = m_0 c^2 \left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right).$$

Der Grund für diese Wahl der Konstante wird später klar. Die Kraftfunktion (d. h. die negative potentielle Energie) ist

$$U = \frac{e^2 Z}{r}.$$

Die Lagrangesche Funktion in der Sommerfeldschen Theorie ist folglich

$$L = F + U = m_0 c^2 \left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right) + \frac{e^2 Z}{r}. \tag{7}$$

---

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 6. Kap. und Zusatz 13 am Schlusse des Buches. Braunschweig 1924. Auch bei M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, Erster Band, 3. Kap., § 33. Berlin, Springer, 1925.

[2]) Das Wort „kinetisches Potential" ist hier in demselben Sinne gebraucht, wie bei Sommerfeld, Atombau usw., 4. Aufl., S. 826.

In unserer Theorie muß man statt m_0 die Größe $m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)$ schreiben, denn die Ruhmasse des Elektrons ist nicht mehr m_0, sondern $m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)$. Wir erhalten daher

$$L = m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)c^2\left(1-\sqrt{1-\beta^2}\right)+\frac{e^2 Z}{r}. \tag{8}$$

Diese Formel werden wir mit Hilfe von (4) noch ein wenig umformen. Wir erhalten endlich

$$L = m_0 c^2\left(1-\sqrt{1-\beta^2}\right)+\frac{e^2 Z}{r}\sqrt{1-\beta^2}. \tag{9}$$

Diesen Ausdruck der Lagrangeschen Funktion stellen wir an die Spitze der Theorie. Indem wir die Lagrangesche Funktion nach den Geschwindigkeitskomponenten $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ differenzieren, erhalten wir die Impulskomponenten

$$\left.\begin{aligned} p_x &= \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dx}{dt} \\ p_y &= \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = \frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dy}{dt} \\ p_z &= \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} = \frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dz}{dt} \end{aligned}\right| \tag{10}$$

Diese Formeln können wir auch in der folgenden Weise schreiben

$$p_x = m\frac{dx}{dt};\quad p_y = m\frac{dy}{dt};\quad p_z = m\frac{dz}{dt}, \tag{11}$$

wo

$$m = \frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}} \tag{12}$$

der endgültige Ausdruck der Abhängigkeit der Elektronenmasse von der Geschwindigkeit und von den Koordinaten des Elektrons ist[1]). Wir können auch die räumlichen Polarkoordinaten nach den Formeln

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi,\quad y = r\sin\vartheta\sin\varphi,\quad z = r\cos\vartheta$$

[1]) Anm. bei der Korrektur: Man kann vielleicht die Massenformel (12) mit der Lorentzschen Hypothese über die Form und die Ladungsverteilung des Elektrons in Einklang bringen, wenn die Ruhmasse des Elektrons (d. h. der

einführen. Die ihnen zugehörigen Impulse sind

$$p_r = m\frac{dr}{dt}; \quad p_\vartheta = mr^2\frac{d\vartheta}{dt}; \quad p_\varphi = mr^2\sin^2\vartheta\frac{d\varphi}{dt}. \tag{13}$$

Wir schreiben nun die Gleichungen von Lagrange

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0, \text{ usw.}$$

hin; sie haben die Gestalt

$$\left.\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dx}{dt}\right\} &= -\frac{e^2Z}{r^2}\frac{x}{r}\sqrt{1-\beta^2}\\
\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dy}{dt}\right\} &= -\frac{e^2Z}{r^2}\frac{y}{r}\sqrt{1-\beta^2}\\
\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dz}{dt}\right\} &= -\frac{e^2Z}{r^2}\frac{z}{r}\sqrt{1-\beta^2}
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Indem wir die beiden Seiten der dritten Gleichung (14) mit y, die beiden Seiten der zweiten Gleichung mit $-z$ multiplizieren und addieren, erhalten wir

$$y\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dz}{dt}\right\} - z\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dy}{dt}\right\} = 0,$$

oder

$$\left(y\frac{dz}{dt} - z\frac{dy}{dt}\right)\frac{d}{dt}\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(y\frac{d^2z}{dt^2} - z\frac{d^2y}{dt^2}\right) = 0.$$

---

gemeinsame Grenzwert seiner longitudinalen und transversalen Masse für $\beta \to 0$) als eine Funktion der Koordinaten betrachtet wird. Das Elektron ist ein abgeplattetes Rotationsellipsoid mit dem Achsenverhältnis $\sqrt{1-\beta^2}:1$ (ein sogenanntes Heaviside-Ellipsoid). Seine kleinere Achse stimmt dabei immer mit der Richtung seiner Bewegung überein, und sein Äquatorradius hängt von seiner Entfernung vom Feldzentrum ab (er ist gleich $\frac{a}{1-\frac{\varrho}{r}}$, wo a der Äquatorradius des Elektrons außerhalb jedes elektrischen Feldes ist. Vgl. M. Abraham, Theorie der Elektrizität **2**, §§ 20 und 22, 5. Aufl., Leipzig, 1923 (insbesondere die Formeln 117b und 117c, welche auch bei der Lorentzschen Hypothese gelten). Die in unserem Artikel behandelte Aufgabe führt uns über den Rahmen der „quasistationären" Bewegungen des Elektrons hinaus.

Diese Gleichung gibt unmittelbar das erste Flächenintegral

$$\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(y\frac{dz}{dt}-z\frac{dy}{dt}\right)=c_1, \tag{15}$$

wo c_1 eine Integrationskonstante ist. In analoger Weise erhalten wir auch

$$\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(z\frac{dx}{dt}-x\frac{dz}{dt}\right)=c_2 \tag{15a}$$

und

$$\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(x\frac{dy}{dt}-y\frac{dx}{dt}\right)=c_3. \tag{15b}$$

Indem wir die Gleichungen (15), (15a) und (15b) mit x, y und z multiplizieren und addieren, erkennen wir, daß die Bahn des Elektrons in einer Ebene

$$c_1 x + c_2 y + c_3 z = 0$$

verläuft. Wir können darum diese Bahnebene als Koordinatenebene (x, y) wählen und statt c_3 einfach p schreiben. Wir erhalten dann zwei Bewegungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned}\frac{d}{dt}\left(m\frac{dx}{dt}\right)&=-\frac{e^2 Z}{r^2}\frac{x}{r}\sqrt{1-\beta^2}\\ \frac{d}{dt}\left(m\frac{dy}{dt}\right)&=-\frac{e^2 Z}{r^2}\frac{y}{r}\sqrt{1-\beta^2}\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

und folgende Ausdrücke für die Impulse

$$\left.\begin{aligned}p_x&=m\frac{dx}{dt},\quad p_y=m\frac{dy}{dt}\\ p_r&=m\frac{dr}{dt},\quad p_\varphi=mr^2\frac{d\varphi}{dt}\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Das Flächenintegral hat jetzt die Form

$$m\left(x\frac{dy}{dt}-y\frac{dx}{dt}\right)=mr^2\frac{d\varphi}{dt}=p_\varphi=p. \tag{18}$$

Multiplizieren wir nun die Gleichungen (16) mit $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dy}{dt}$ und addieren, so erhalten wir

$$\frac{dx}{dt}\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dx}{dt}\right)+\frac{dy}{dt}\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\frac{dy}{dt}\right)$$
$$=-\frac{e^2 Z}{r^2}\frac{dr}{dt}\sqrt{1-\beta^2}.$$

Daraus folgt das Energieintegral

$$m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)-\frac{e^2Z}{r}=W, \tag{19}$$

wo W eine Integrationskonstante ist. Dieses Energieintegral kann in einer merkwürdigen Form geschrieben werden, welche die Wahl der Konstante in der Gleichung (6) einigermaßen rechtfertigen wird[1]). Es handelt sich um folgendes: mit Hilfe der Formel (4) erhalten wir

$$\frac{m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}c^2-m_0c^2=W, \tag{20}$$

oder

$$E=mc^2=W+m_0c^2=\text{const}, \tag{21}$$

[1]) Anm. bei der Korrektur. Indem man die additive Konstante in der Formel (6) unbestimmt läßt und statt (8) den allgemeineren Ausdruck

$$L=m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)c^2\left(\varkappa-\sqrt{1-\beta^2}\right)+\frac{e^2Z}{r}$$

der Lagrangeschen Funktion wählt, wo $\varkappa$ eine beliebige reelle Zahl ist, erhält man für die Hamiltonsche Funktion

$$H=\dot{x}\frac{\partial L}{\partial\dot{x}}+\dot{y}\frac{\partial L}{\partial\dot{y}}+\dot{z}\frac{\partial L}{\partial\dot{z}}-L$$

die folgende Darstellung:

$$H=m_0\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)+m_0c^2(1-\varkappa)-\frac{e^2Z}{r}(2-\varkappa).$$

Das Energieintegral $H=\text{const}$ wird

$$E=mc^2=\text{const}+(1-\varkappa)\frac{e^2Z}{r}.$$

Nur in dem Falle $\varkappa=1$ wird der Energieinhalt des Elektrons völlig konstant. Dieselbe Wahl der Konstante $\varkappa$ ist in der Formel (8) getroffen.

Man kann die Bewegungsgleichungen (14) etwas direkter ableiten, indem man die Massenformel (12) und die Hamiltonsche Funktion $H=mc^2-m_0c^2$ zusammen mit den Formeln (11) an die Spitze stellt. Mit Hilfe der Formel

$$\frac{1}{1-\beta^2}=\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{m_0^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2c^2}+1$$

können wir die Hamiltonsche Funktion H als eine Funktion der Koordinaten x, y, z und der Impulse p_x, p_y, p_z ausdrücken. Wir erhalten dann

$$H=c^2\left[\sqrt{\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{c^2}+m_0^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2}-m_0\right],$$

$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}.$$

Die Bewegungsgleichungen (14) sind dabei mit den kanonischen Gleichungen Hamiltons $\frac{\partial p_x}{dt}=-\frac{\partial H}{\partial x}$ usw. identisch.

wo $E = mc^2$ der gesamte Energieinhalt des Elektrons ist. Dieser Energieinhalt bleibt also bei der stationären Bewegung des Elektrons völlig konstant. Das Energieintegral kann auch in der Form

$$m = \frac{E}{c^2} = \text{const}$$

geschrieben werden. Die Masse des Elektrons erleidet also bei der stationären Bewegung keine Änderung. Dies ist der wahre Inhalt des Erhaltungssatzes der Energie. In der Sommerfeldschen Theorie der Feinstruktur wird das Energieintegral

$$m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right) - \frac{e^2 Z}{r} = W,$$

oder

$$E = mc^2 = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} c^2 = W + m_0 c^2 + \frac{e^2 Z}{r} = \text{const} + \frac{e^2 Z}{r},$$

also der Energieinhalt des Elektrons (zusammen mit seiner Masse) ändert sich bei seiner Bewegung in der stationären ellipsenähnlichen Bahn. Man könnte gegen diese Überlegung einwenden, daß in der Sommerfeldschen Theorie nicht der Energieinhalt des Elektrons schlechthin, sondern derjenige des Elektrons und des ganzen Feldes konstant sei, also die Energieverminderung des Elektrons von der gleichzeitigen Energiezunahme des umgebenden Feldes begleitet sei und vice versa. Das ist wahr, aber es bedeutet, daß die Bewegung eines Elektrons in einer stationären ellipsenähnlichen Bahn von der sukzessiven Ein- und Ausstrahlung der Energie begleitet ist, was mit dem Begriff der stationären gegen Ausstrahlung immunisierten Bahnen im stärksten Widerspruch steht [1]).

Wir wollen das Flächen- und Energieintegral jetzt dazu benutzen, um die Bahngleichung in Polarkoordinaten zu finden. Aus der Gleichung

$$\beta^2 = \frac{1}{c^2}\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right]$$

erhalten wir mit Hilfe der Formeln (17)

$$\beta^2 = \frac{1}{m^2 c^2}\left[p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2\right] = \frac{p_\varphi^2}{m^2 c^2}\left[\left(\frac{p_r}{p_\varphi}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\right].$$

---

[1]) Anm. bei der Korrektur. Eine solche kontinuierliche Ein- und Ausstrahlung läßt sich auf keinerlei Weise mit den überlieferten Vorstellungen der Quantentheorie, nach welchen die Absorptions- und Emissionsvorgänge immer in endlichen Quanten stattfinden, in Einklang bringen.

Nun ist

$$\frac{p_r}{p_\varphi} = \frac{m\frac{dr}{dt}}{mr^2\frac{d\varphi}{dt}} = \frac{1}{r^2}\frac{dr}{d\varphi} = -\frac{d}{d\varphi}\left(\frac{1}{r}\right)$$

und

$$p_\varphi = \text{const} = p.$$

Wir erhalten folglich

$$\beta^2 = \frac{p^2}{m^2c^2}\left[\left(d\frac{1}{r}\over d\varphi\right)^2 + \frac{1}{r^2}\right]$$

oder mit Rücksicht auf (12)

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{p^2}{m_0^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2c^2}\left[\left(d\frac{1}{r}\over d\varphi\right)^2 + \frac{1}{r^2}\right]$$

und endlich

$$\frac{1}{1-\beta^2} = 1 + \frac{p^2}{m_0^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2c^2}\left[\left(d\frac{1}{r}\over d\varphi\right)^2 + \frac{1}{c^2}\right]. \qquad (22)$$

Andererseits ergibt sich aus der Energiegleichung (20)

$$\frac{1}{1-\beta^2} = \left(\frac{1+\frac{W}{m_0c^2}}{1-\frac{\varrho}{r}}\right)^2.$$

Indem wir diese Formel mit (22) vergleichen, erhalten wir

$$\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 + \frac{p^2}{m_0^2c^2}\left[\left(d\frac{1}{r}\over d\varphi\right)^2 + \frac{1}{r^2}\right] = \left(1+\frac{W}{m_0c^2}\right)^2.$$

Diese Gleichung ist eine Differentialgleichung der Bahn.

Aus ihr erhellt

$$\left(d\frac{1}{r}\over d\varphi\right)^2 = -\frac{1}{r^2} - \frac{c^2m_0^2}{p^2}\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 + \frac{c^2m_0^2}{p^2}\left(1+\frac{W}{m_0c^2}\right)^2$$

$$= \frac{2Wm_0}{p^2} + \frac{W^2}{c^2p^2} + \frac{2e^2Zm_0}{p^2}\frac{1}{r} - \frac{1}{r^2}\left(1+\frac{e^4Z^2}{c^2p^2}\right),$$

und die Gleichung der Bahn tritt in der Form

$$\varphi = \int \frac{d\frac{1}{r}}{\sqrt{\frac{2Wm_0}{p^2} + \frac{W^2}{c^2p^2} + \frac{2e^2Zm_0}{p^2}\frac{1}{r} - \frac{1}{r^2}\left(1 + \frac{e^4Z^2}{c^2p^2}\right)}} \tag{23}$$

auf.

Führen wir der Kürze halber folgende Bezeichnungen ein

$$\left.\begin{aligned} \gamma &= \sqrt{1 + \frac{e^4Z^2}{c^2p^2}}, \\ C &= \frac{e^2Zm_0}{p^2\gamma^2}, \\ A &= \sqrt{\frac{2Wm_0}{p^2\gamma^2} + \frac{W^2}{c^2p^2\gamma^2} + C^2}, \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

so erhalten wir aus (23)

$$\varphi = \frac{1}{\gamma}\int \frac{d\frac{1}{r}}{\sqrt{A^2 - C^2 + \frac{2C}{r} - \frac{1}{r^2}}} = \frac{1}{\gamma}\int \frac{d\left(\frac{1}{r} - C\right)}{\sqrt{A^2 - \left(\frac{1}{r} - C\right)^2}},$$

und folglich

$$\varphi = \frac{1}{\gamma}\arccos\frac{\frac{1}{r} - C}{A} + \varpi,$$

wo ϖ eine Integrationskonstante ist. Die endgültige Bahngleichung in Polarkoordinaten lautet

$$\frac{1}{r} = C + A\cos[\gamma(\varphi - \varpi)]. \tag{25}$$

Dieselbe Bahngleichung tritt auch in der Sommerfeldschen Theorie auf, aber die Konstanten A, C und γ haben dort eine etwas verschiedene Bedeutung, und zwar

$$\begin{aligned} \gamma &= \sqrt{1 - \frac{e^4Z^2}{c^2p^2}}, \\ C &= \frac{e^2Zm_0}{p^2\gamma^2}\left(1 + \frac{W}{m_0c^2}\right)^2, \\ A &= \sqrt{\frac{m_0^2c^2}{p^2\gamma^2}\left(1 + \frac{W}{m_0c^2}\right)^2 + C^2}. \end{aligned}$$

Von besonderer Bedeutung ist für uns der Umstand, daß bei Sommerfeld $\gamma < 1$, in unserer Theorie aber $\gamma > 1$ ist. Die Bahn (25) ist

offenbar eine Rosette, wie in der Sommerfeldschen Theorie, d. h. das Elektron bewegt sich in einer Ellipse, deren Perihel sich nach jedem vollen Umlauf des Elektrons ein wenig verschiebt; der grundlegende Unterschied besteht aber darin, daß in der Sommerfeldschen Theorie die Periheldrehung in demselben Umlaufssinne stattfindet, wie die Bewegung des Elektrons (das Vorrücken des Perihels), während in unserem Problem die Periheldrehung im entgegengesetzten Umlaufssinne vor sich geht. Die Verschiebung des Perihels nach einem vollen Umlauf beträgt bei uns $2\pi\left(1-\frac{1}{\gamma}\right)$, wo γ aus (24) bestimmt ist. Die schematische Darstellung unserer rosettenförmigen Bahn findet man in der Fig. 1 (der Leser wolle diese Figur z. B. mit der Fig. 85 bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., oder mit der Fig. 12 bei M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, 1. Bd., vergleichen).

Fig. 1.

Führen wir nun die üblichen Bezeichnungen ein

$$C=\frac{1}{a(1-\varepsilon^2)},\quad A=\frac{\varepsilon}{a(1-\varepsilon^2)},\quad \psi=\gamma(\varphi-\varpi),$$

so erhalten wir

$$r=\frac{a(1-\varepsilon^2)}{1+\varepsilon\cos\psi}. \tag{26}$$

Wir können jetzt zur Aufstellung der Quantenbedingungen übergehen, die aus einer unendlichen kontinuierlichen Mannigfaltigkeit der Elektronenbahnen eine diskrete Mannigfaltigkeit der quantentheoretisch erlaubten Bahnen herausgreifen. Diese Bedingungen schreiben wir nach dem Vorbilde Sommerfelds in folgender Form:

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} p_\varphi\, d\varphi = k\,h, \qquad \int_{\psi=0}^{2\pi} p_r\, dr = (n-k)\,h,$$

wo k die azimutale Quantenzahl, n die Hauptquantenzahl ist. Die azimutale Quantenbedingung liefert (wegen $p_\varphi = p$)

$$2\pi p = k\,h, \tag{27}$$

und die radiale $\left(\text{wegen } \frac{p_r}{p_\varphi}=\frac{1}{r^2}\frac{dr}{d\varphi}=\frac{\gamma}{r^2}\frac{dr}{d\psi}\right)$

$$\int_{\psi=0}^{2\pi} p_r\, dr = \gamma p \int_{\psi=0}^{2\pi}\left(\frac{1}{r}\frac{dr}{d\psi}\right)^2 d\psi = \gamma p\int_{\psi=0}^{2\pi}\frac{\varepsilon^2\sin^2\psi\, d\psi}{(1+\varepsilon\cos\psi)^2} = (n-k)\,h.$$

Mit Rücksicht auf (27) erhalten wir

$$\frac{\varepsilon^2}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\sin^2\psi\, d\psi}{(1+\varepsilon\cos\psi)^2} = \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 = \frac{n-k}{k\gamma},$$

oder endlich

$$1-\varepsilon^2 = \frac{k^2\gamma^2}{(n-k+k\gamma)^2}. \tag{28}$$

Wir wollen jetzt die Energiekonstante W als eine Funktion der Quantenzahlen ausdrücken. Mit Hilfe der Formeln (24) ergibt sich

$$\varepsilon^2 = \frac{A^2}{C^2} = \frac{p^2\gamma^2}{e^4 Z^2 m_0^2}\left(2 W m_0 + \frac{W^2}{c^2}\right) + 1,$$

oder

$$1-\varepsilon^2 = -\frac{p^2\gamma^2 c^2}{e^4 Z^2}\left[\left(1+\frac{W}{m_0 c^2}\right)^2 - 1\right].$$

Dann erhalten wir aus (28)

$$-\frac{p^2 c^2}{e^4 Z^2}\left[\left(1+\frac{W}{m_0 c^2}\right)^2 - 1\right] = \frac{k^2}{(n-k+k\gamma)^2}.$$

Mit Rücksicht auf die Formeln

$$p = \frac{k h}{2\pi}$$

und

$$\gamma = \sqrt{1+\frac{e^4 Z^2}{c^2 p^2}} = \sqrt{1+\frac{4\pi^2 e^4 Z^2}{c^2 k^2 h^2}}$$

erhalten wir

$$\left(1+\frac{W}{m_0 c^2}\right)^2 - 1 = -\frac{\dfrac{4\pi^2 e^4 Z^2}{c^2 h^2}}{\left(n-k+\sqrt{k^2+\dfrac{4\pi^2 e^4 Z^2}{c^2 h^2}}\right)^2}.$$

Führen wir die übliche Bezeichnung der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstante ein

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{c h},$$

so ergibt sich die endgültige Energieformel

$$1+\frac{W}{m_0 c^2} = \left\{1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{(n-k+\sqrt{k^2+\alpha^2 Z^2})^2}\right\}^{\frac{1}{2}}. \tag{29}$$

Die entsprechende Formel Sommerfelds lautet hingegen

$$1+\frac{W}{m_0 c^2} = \left\{1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n-k+\sqrt{k^2-\alpha^2 Z^2})^2}\right\}^{-\frac{1}{2}}.$$

Indem wir zu den spektralen Äußerungen unseres Modells übergehen, erhalten wir den folgenden Ausdruck für die Wellenzahl einer Spektrallinie, die beim Übergang des Elektrons aus einer Bahn mit den Quantenzahlen n_2, k_2 auf eine Bahn mit Quantenzahlen n_1, k_1 emittiert wird:

$$\frac{\nu}{R} = \frac{2}{\alpha^2}\left\{\left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_2 - k_2 + \sqrt{k_2^2 + \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{\frac{1}{2}} - \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_1 - k_1 + \sqrt{k_1^2 + \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right\},$$

wo

$$R = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{c h^3} \tag{30}$$

die Rydbergsche Konstante ist.

Die entsprechende Sommerfeldsche Formel ist

$$\frac{\nu}{R} = \frac{2}{\alpha^2}\left\{\left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_2 - k_2 + \sqrt{k_2^2 - \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{-\frac{1}{2}} - \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_1 - k_1 + \sqrt{k_1^2 - \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{-\frac{1}{2}}\right\}.$$

Beide Formeln gehen für $\alpha \to 0$ in die Balmersche Formel

$$\frac{\nu}{R} = Z^2\left[\frac{1}{(n_1 + k_1)^2} - \frac{1}{(n_2 + k_2)^2}\right]$$

über.

Wir können die Wellenzahl ν als eine Differenz zweier Termgrößen (n_1, k_1) und (n_2, k_2) darstellen

$$\nu = (n_1, k_1) - (n_2, k_2)$$

und die Termgröße (n, k) in eine Reihe nach den Potenzen der Größe α^2 entwickeln. Wir erhalten dann

$$(n, k) = \frac{2R}{\alpha^2}\left\{1 - \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{(n - k + \sqrt{k^2 + \alpha^2 Z^2})^2}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}$$

$$= RZ^2\left\{\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right) + \frac{\alpha^4 Z^4}{n^6}\left[\frac{1}{8} - \frac{1}{2}\frac{n}{k} + \frac{3}{4}\left(\frac{n}{k}\right)^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{n}{k}\right)^3\right]\right.$$

$$\left. + \frac{\alpha^6 Z^6}{n^8}\left[\frac{5}{64} - \frac{3}{8}\frac{n}{k} + \frac{5}{8}\left(\frac{n}{k}\right)^2 - \frac{3}{8}\left(\frac{n}{k}\right)^3 - \frac{3}{8}\left(\frac{n}{k}\right)^4 - \frac{1}{8}\left(\frac{n}{k}\right)^5\right] + \cdots\right\}.$$

Wenn wir in erster Annäherung (bei nicht zu großem Z) α^4 und höhere Potenzen von α vernachlässigen, erhalten wir eine einfachere Formel

$$(n, k) = RZ^2\left[\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right)\right], \tag{31}$$

während sich bei Sommerfeld

$$(n, k) = RZ^2\left[\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right)\right]$$

ergibt.

Der Unterschied zwischen beiden Formeln ist klar: in der Sommerfeldschen Theorie besteht die Relativitätskorrektion für eine Kreisbahn ($k = n$) in einer Erhöhung $\frac{\alpha^2 RZ^4}{4n^4}$ des Terms und für ellipsenähnliche Bahnen in einer mit abnehmendem k und konstantem n immer zunehmenden Erhöhung; bei uns bewirkt die Relativitätskorrektion für eine Kreisbahn ($k = n$) eine Erniedrigung $\frac{3\alpha^2 RZ^4}{4n^4}$ des Terms und für nachfolgende ellipsenähnliche Bahnen ($k = n-1, n-2, n-3, \ldots, 1$) eine immer zunehmende Erniedrigung. Ein Beispiel (für $n = 4$) der Termaufspaltung

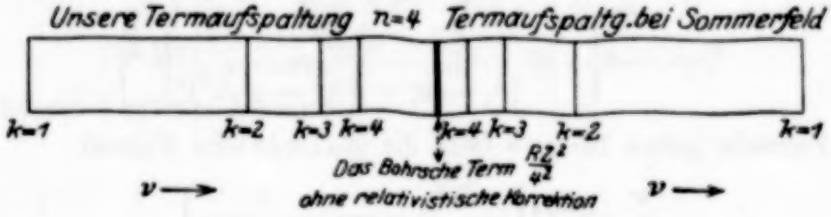


Fig. 2.

bei Sommerfeld und bei uns liefert die Fig. 2. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei allen anderen Hauptquantenzahlen.

Zu denselben Resultaten kann man auch gelangen, wenn man auf unsere Aufgabe die Hamilton-Jacobische Methode der Himmelsmechanik anwendet. Wir wollen nun die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung aufstellen. Mit Rücksicht auf (20) finden wir

$$\frac{\left(1 - \frac{\varrho}{r}\right)^2}{1 - \beta^2} = \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2. \tag{32}$$

Aber [vgl. die Formeln (13)]

$$\beta^2 = \frac{1}{c^2}\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\vartheta}{dt}\right)^2 + r^2\sin^2\vartheta\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right]$$

$$= \frac{1}{m^2 c^2}\left[p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2\sin^2\vartheta}\right].$$

Folglich nach (12)

$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \frac{1}{m_0^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 c^2}\left[p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2\sin^2\vartheta}\right]$$

und

$$\frac{\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2}{1-\beta^2} = \left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 + \frac{1}{m_0^2 c^2}\left[p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2\sin^2\vartheta}\right].$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit (32), so erhalten wir

$$\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 + \frac{1}{m_0^2 c^2}\left[p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2\sin^2\vartheta}\right] = \left(1+\frac{W}{m_0 c^2}\right)^2,$$

oder

$$p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2\sin^2\vartheta} = -m_0^2 c^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2 + m_0^2 c^2\left(1+\frac{W}{m_0 c^2}\right)^2.$$

Mit Hilfe der bekannten Formeln

$$p_r = \frac{\partial S}{\partial r}, \quad p_\vartheta = \frac{\partial S}{\partial \vartheta}, \quad p_\varphi = \frac{\partial S}{\partial \varphi}, \tag{33}$$

wo S die Hamilton-Jacobische Funktion bedeutet, und mit Rücksicht auf die Formel (4), finden wir hieraus die gesuchte Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 = 2m_0 W + \frac{W^2}{c^2} + \frac{2e^2 Z m_0}{r} - \frac{e^4 Z^2}{c^2 r^2}. \tag{34}$$

Diese Gleichung zerfällt in drei gewöhnliche Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \alpha_1; \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{\alpha_1^2}{\sin^2\vartheta} = \alpha_2^2; \\ &\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 = 2m_0 W + \frac{W^2}{c^2} + 2e^2 Z m_0 \frac{1}{r} - \left(\frac{e^4 Z^2}{c^2} + \alpha_2^2\right)\frac{1}{r^2}. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Wir erhalten also, unter Weglassung der bedeutungslosen additiven Konstante

$$S = \alpha_1\varphi + \int\sqrt{\alpha_2^2 - \frac{\alpha_1^2}{\sin^2\vartheta}}\,d\vartheta + \int\sqrt{2m_0 W + \frac{W^2}{c^2} + \frac{2e^2 Z m_0}{r} - \left(\frac{e^4 Z^2}{c^2} + \alpha_2^2\right)\frac{1}{r^2}}\,dr.$$

Nach der Hamilton-Jacobischen Theorie sind die Gleichungen

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_1} = \beta_1, \qquad \frac{\partial S}{\partial \alpha_2} = \beta_2, \qquad \frac{\partial S}{\partial W} = t - t_0$$

die allgemeinen Integrale der Bewegungsgleichungen. Diese Integrale liefern uns in formaler Beziehung dieselben geometrischen Resultate wie früher (dieselbe Bahngleichung usw.). Wir können aber die Energieformel (29) auf dem Wege der Hamilton-Jacobischen Theorie viel direkter und einfacher ableiten, als auf anderen Wegen. Die Phasenintegrale in unseren räumlichen Polarkoordinaten sind

$$J_\varphi = \oint \frac{\partial S}{\partial \varphi} d\varphi = \oint \alpha_1 d\varphi = 2\pi\alpha_1, \tag{36}$$

$$J_\vartheta = \oint \frac{\partial S}{\partial \vartheta} d\vartheta = \oint \sqrt{\alpha_2^2 - \frac{\alpha_1^2}{\sin^2\vartheta}}\, d\vartheta,$$

$$J_r = \oint \frac{\partial S}{\partial r} dr = \oint \sqrt{2 m_0 W + \frac{W^2}{c^2} + \frac{2 e^2 Z m_0}{r} - \left(\frac{e^4 Z^2}{c^2} + \alpha_2^2\right)\frac{1}{r^2}}\, dr.$$

Über die Auswertung der beiden letzten Integrale vgl. z. B. M. Born, l. c., Anhang II, am Schlusse des Buches. Wir erhalten

$$J_\vartheta = 2\pi(\alpha_2 - \alpha_1), \tag{37}$$

und indem wir der Kürze halber setzen

$$A = -2 m_0 W - \frac{W^2}{c^2} = m_0^2 c^2 \left[1 - \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2\right],$$

$$B = e^2 Z m_0,$$

$$C = \frac{e^4 Z^2}{c^2} + \alpha_2^2,$$

ergibt sich

$$J_r = \oint \sqrt{-A + \frac{2B}{2} - \frac{C}{r^2}}\, dr = 2\pi\left(-\sqrt{C} + \frac{B}{\sqrt{A}}\right),$$

oder

$$\frac{2\pi B}{\sqrt{A}} = J_r + 2\pi\sqrt{C},$$

d. h.

$$\frac{2\pi e^2 Z}{c\sqrt{1 - \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)^2}} = J_r + \sqrt{(2\pi\alpha_2)^2 + \left(\frac{2\pi e^2}{c}\right)^2 Z^2}.$$

Aus den Formeln (36) und (37) erhalten wir

$$2\pi\alpha_2 = J_\vartheta + J_\varphi.$$

Folglich

$$\sqrt{1-\left(1+\frac{W}{m_0 c^2}\right)^2} = \frac{\frac{2\pi e^2 Z}{c}}{J_r + \sqrt{(J_\vartheta + J_\varphi)^2 + \left(\frac{2\pi e^2}{c}\right)^2 Z^2}},$$

und

$$1+\frac{W}{m_0 c^2} = \left\{1 - \frac{\left(\frac{2\pi e^2 Z}{c}\right)^2}{\left[J_r + \sqrt{(J_\vartheta + J_\varphi)^2 + \left(\frac{2\pi e^2}{c}\right)^2 Z^2}\right]^2}\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Die Energiekonstante W hängt also von dem Phasenintegral J_r und von der Summe der beiden anderen Phasenintegrale J_ϑ und J_φ ab. Wir haben also den Fall der einfachen Entartung vor uns. Setzen wir demgemäß

$$J_r + J_\vartheta + J_\varphi = n\,h,$$
$$J_\vartheta + J_\varphi = k\,h,$$

so erhalten wir unsere frühere Energiegleichung (29) wieder.

Die Annäherungsformel (31) kann man noch einfacher mit Hilfe der Bohrschen Störungsmethode ableiten. Wenn man die Relativitätskorrektion zuerst völlig vernachlässigt, so erhält man nach Sommerfeld [1]) die Keplerellipsen, deren Hauptachsen a und b von zwei Quantenzahlen n und k bestimmt sind. Wir haben folgende Formeln

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m_0 e^2 Z}, \qquad b = \frac{h^2 n k}{4\pi^2 m_0 e^2 Z}, \qquad \frac{a}{b} = \frac{n}{k}, \\ p &= m_0 r^2 \frac{d\varphi}{dt} = \frac{k\,h}{2\pi}, \qquad p\tau = 2\pi m_0 a b \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

und finden für die Energiekonstante W

$$W = -\frac{e^2 Z}{2a} = -\frac{Rch}{n^2} Z^2. \tag{39}$$

In der letzten Formel (38) ist τ die Umlaufszeit des Elektrons. Die Energiegleichung bei dieser Keplerbewegung lautet

$$\frac{1}{2m_0}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = W + \frac{e^2 Z}{r}.$$

In unserem Problem aber ist die Energiegleichung [2])

$$\frac{1}{2m_0}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = W + \frac{e^2 Z}{r} + \frac{1}{2m_0 c^2}\left(W^2 - \frac{e^4 Z^2}{r^2}\right).$$

[1]) Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 136 unten.

[2]) Man kann das z. B. aus den Formeln (33) und (34) ersehen.

Wir können darum die Funktion

$$\Phi = -\frac{1}{2 m_0 c^2}\left(W^2 - \frac{e^4 Z^2}{r^2}\right),$$

als eine Störungsfunktion betrachten. Nach der Störungstheorie wird in erster Annäherung die Energiekonstante unseres Problems gleich

$$W + \bar{\Phi} = W - \frac{1}{2 m_0 c^2}\left(W^2 - \frac{e^4 Z^2}{\tau}\int_0^\tau \frac{dt}{r^2}\right),$$

wo W die Energiekonstante des ungestörten Problems ist, und $\bar{\Phi}$ den zeitlichen Mittelwert der Störungsfunktion bedeutet.

Nach den Formeln (38) haben wir

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{dt}{r^2} = \frac{m_0}{p\tau}\int_0^\tau \frac{d\varphi}{dt}\,d\tau = \frac{2\pi m_0}{p\tau} = \frac{1}{ab},$$

und

$$W + \bar{\Phi} = W - \frac{1}{2 m_0 c^2}\left(W^2 - \frac{e^4 Z^2}{ab}\right).$$

Nach (39) ergibt sich

$$e^4 Z^2 = 4\, W^2 a^2,$$

woraus

$$W + \bar{\Phi} = W - \frac{1}{2 m_0 c^2}\left(W^2 - 4\, W^2 \frac{a}{b}\right) = W - \frac{2\, W^2}{m_0 c^2}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right)$$

$$= W\left\{1 - \frac{2\, W}{m_0 c^2}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right)\right\} = -\frac{Rch Z^2}{n^2}\left\{1 + \frac{2 Rh Z^2}{n^2 . m_0 c}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right)\right\}.$$

Nun ist

$$\frac{2Rh}{m_0 c} = \frac{4\pi^2 e^4}{c^2 h^2} = \alpha^2.$$

Wir erhalten darum für unsere Energiekonstante den Ausdruck

$$W + \bar{\Phi} = -Rch Z^2\left\{\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right)\right\}.$$

Die Termgröße (in cm^{-1}) beträgt also

$$(n, k) = RZ^2\left\{\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4}\left(\frac{1}{4} - \frac{n}{k}\right)\right\}.$$

Damit ist die Annäherungsformel (31) wieder bewiesen.

Zum Schluß müssen wir noch eine wichtige Frage betrachten, ob man die oben gewonnenen Resultate auf die wirklichen wasserstoffähnlichen Atome anwenden kann, um die Feinstruktur ihrer Spektrallinien zu berechnen. Auf diese Frage können wir keineswegs in bejahendem

Sinne antworten, und zwar aus dem folgenden Grunde: wir haben bisher nur den Fall des Einkörperproblems betrachtet — die Bewegung eines Elektrons im Coulombschen Zentralfelde. Das Problem des wasserstoffähnlichen Atoms ist aber ein Zweikörperproblem (die Bewegung des Kerns und des Elektrons um ihren gemeinsamen Schwermittelpunkt). In diesem letzteren Falle reicht der Satz von der Trägheit der Energie nicht aus, um die Veränderung der Elektronenruhmasse und der Kernruhmasse einzeln zu berechnen; er gestattet nur die Summe der beiden Ruhmassen als eine Funktion des jeweiligen Abstandes des Elektrons vom Kern darzustellen. Wie sich aber die Elektronenmasse einzeln und die Kernmasse einzeln verändern, läßt er dahingestellt[1]). Um die letzte Frage zu entscheiden, muß man vielleicht eine neue physikalische Hypothese einführen, deren Inhalt zurzeit rätselhaft ist. Die Einführung einer solchen Hypothese würde zu einer richtigen und mit dem Gesetz von der Trägheit der Energie in vollem Einklang stehenden Feinstrukturtheorie führen. Zurzeit ist keine solche Theorie vorhanden.

Zusammenfassung. Wir haben die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen elektrisch geladenen Zentrums untersucht. Dabei haben wir das Einsteinsche Gesetz von der Trägheit der Energie zur Aufstellung der Abhängigkeit der Elektronenruhmasse von den Raumkoordinaten benutzt. Die aus dieser Abhängigkeit entstehende Korrektion ist in den Ausdruck der Funktion von Lagrange eingeführt. Die Lagrangeschen Gleichungen der Bewegung lassen sich vollständig integrieren. Wir erhalten dabei eine in einer festen, das Zentrum ent-

---

[1]) Anm. bei der Korrektur. Seien m_0 und $\bar{m}_0$ die Ruhmassen des Elektrons bzw. des Kerns in der unendlichen Entfernung, μ_0 und $\bar{\mu}_0$ deren Ruhmassen bei der gegenseitigen Entfernung r, dann erhält man aus dem Satze von der Trägheit der Energie die Gleichung $\mu_0 + \bar{\mu}_0 = m_0 + \bar{m}_0 - \frac{e^2 Z}{c^2 r}$. Aus dieser Gleichung kann man auf keinerlei Weise die Abhängigkeit der Elektronenruhmasse einzeln und der Kernruhmasse einzeln von deren gegenseitigem Abstand ableiten. Das in unserem Artikel behandelte Modell ist also ein sozusagen „idealisiertes" Modell des wasserstoffähnlichen Atoms (bei festem Kerne); die Feinstruktur der von diesem Modell ausgestrahlten Spektrallinien ist keineswegs mit der Feinstruktur der wirklichen wasserstoffähnlichen Spektren (H und He^+) identisch. Das oben behandelte, aus einem im Kraftfeld sich bewegenden Elektron bestehende mechanische System ist ein einfaches Beispiel der dem Einsteinschen Satze von der Trägheit der Energie genügenden Dynamik (wie z. B. der Plancksche Oszillator das einfachste Beispiel der Quantendynamik liefert). Die Verallgemeinerung der in diesem Artikel gewonnenen Resultate auf kompliziertere (aus zwei Körpern bestehende) Systeme bietet fast unüberwindliche Schwierigkeiten.

haltenden Ebene verlaufende rosettenförmige Kurve. Das Elektron bewegt sich in einer Ellipse, deren Perihel sich nach jedem vollen Umlauf des Elektrons ein wenig verschiebt. Der Umlaufssinn dieser Perihelbewegung ist dem Umlaufssinn der Perihelbewegung in der Sommerfeldschen Theorie ganz entgegengesetzt. Wir haben auch die Wilson-Sommerfeldschen Quantenbedingungen eingeführt und die Abhängigkeit der Energiekonstante von zwei Quantenzahlen angegeben. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind von denjenigen von Sommerfeld sehr verschieden.

Zum Schluß haben wir die wichtigsten das Spektrum unseres Modells betreffenden Resultate noch auf zwei anderen Wegen abgeleitet (nach der Hamilton-Jacobischen Methode und nach der Störungsmethode von Bohr).

Kiew, November 1925.

[Mitteilung [1]) aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.]

Intensitätsverteilung in der Feinstruktur (Trabanten) des Quecksilbertriplets $2p_i - 2s$.

Von **J. L. Snoek jr** in Utrecht.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 8. Januar 1926.)

Es zeigt sich, daß das Intensitätsverhältnis der Satelliten in Quecksilberlampen stark gestört wird durch Selbstumkehrung, auch bei geringen Stromstärken, wo die Intensitätsverhältnisse sich als unabhängig von der Stromstärke erweisen. Das Licht eines Geißlerrohres mit dünner Kapillare gibt wahrscheinlich die besten Verhältnisse. Letztere sind für $\lambda = 5461$ Å und $\lambda = 4048$ Å gemessen ($2p_2 - 2s_1$ und $2p_0 - 2s_1$). $\lambda = 4048$ Å zeigt einen bisher unbekannten Satelliten bei $\lambda + 0{,}040$ Å, der sehr lichtschwach ist.

Einführung. In der Literatur über die Komplexstruktur der Spektrallinien einiger schweren Elemente (Hg, Cd, Bi) wird im allgemeinen mitgeteilt, daß das Auftreten der Satelliten und ihre Intensität stark von den Umständen abhängt, unter denen die Lichtemission stattfindet [2]).

Es war nun unser Ziel, die Intensitätsverhältnisse der Satelliten unter verschiedenen Umständen zu bestimmen, wobei sowohl die Stromstärke als auch die Lichtquelle variiert wurde.

Vorläufig wurden nur die Linien $\lambda = 5461$ Å, $\lambda = 4359$ Å und $\lambda = 4048$ Å mit ihren Satelliten untersucht.

Diese werden in der Sommerfeldschen Bezeichnung mit: $2p_2 - 2s_1$, $2p_1 - 2s_1$ und $2p_0 - s_1$ bezeichnet.

Experimentelles. Im folgenden gebe ich die Methode zur Messung der Intensitäten an. Die Lichtquelle war eine Quecksilberdampflampe Q oder ein Geißlerrohr. Mittels der Linse L_1 wurde die Lichtquelle Q auf dem Spalt Sp eines Monochromators abgebildet. Dieser Monochromator besteht aus der Linse L_2, einem Prisma Pr und einem Hohlspiegel R. Der Monochromator isoliert die zu untersuchenden Linien und bildet sie auf dem Kollimatorspalt einer Stufengitteranordnung (KEC) ab (Fig. 1).

Das Interferenzbild wurde weiter mittels eines Linsensystems stark vergrößert auf die photographische Platte geworfen.

Das Stufengitter war ein Hilgersches mit 20 Platten, deren Dicke 0,99 mm betrug; die Stufenbreite war 0,95 mm.

---

[1]) Mitgeteilt vom Direktor Prof. L. S. Ornstein.

[2]) L. Janicki, Ann. d. Phys. (4) **9**, 36—79, 1906; Ch. Fabry und Perot, Journ. d. phys. (3) **9**, 369—382, 1900.

Die Intensitätsmarken wurden mittels geeigneter Diaphragmierung an der Stelle A hergestellt.

Vor dem Stufengitter wurde das Licht in bestimmten Verhältnissen durch einen vertikal verstellbaren Schirm A abgeblendet. Dabei ändert sich die Natur der Interferenzerscheinung nicht. Die erforderliche homogene Lichterfüllung des Gitters wurde jedesmal photographisch kontrolliert.

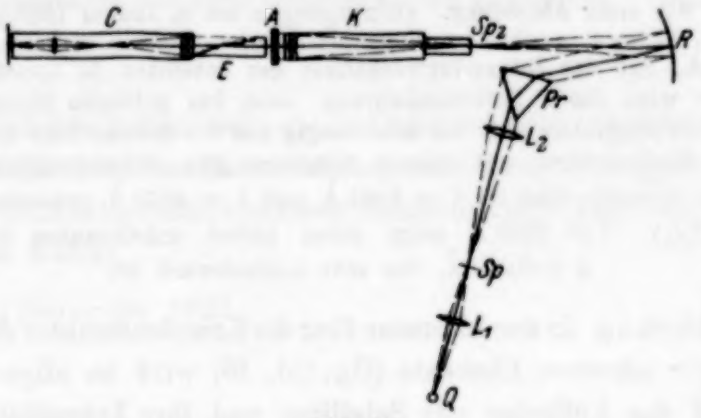


Fig. 1.

Diese Abschwächungsanordnung hat den Vorteil, daß sie von der Wellenlänge unabhängig, also auch ohne weiteres im Violetten brauchbar ist.

Während des Experiments soll die Lichtquelle konstante Lichtstärke haben; dafür wurde Sorge getragen und entsprechende Kontrollmessungen ausgeführt.

Das gebrauchte Stufengitter war ein sehr gutes, ohne Geister. Das theoretisch berechnete Auflösungsvermögen stimmte mit dem experimentell ermittelten überein. Zum Beispiel war bei einer Wellenlänge 5461 Å eine Differenz von 0,030 Å noch gut erkennbar. Das theoretische Auflösungsvermögen ist 0,026 Å.

Wie bekannt, stimmen die gemessenen Intensitätsverhältnisse im Interferenzbild nicht mit den Verhältnissen der Linien, wie sie die Lichtquelle aussendet, sondern sind eine Funktion der Stelle im Interferenzbild. Im hiesigen Institut ist dies Problem exakt durchgeprüft und die Theorie weiter ausgearbeitet [1]).

Die Intensitätsverteilung im Interferenzbilde wird bei jedem Stande des Gitters gegeben durch eine Formel von der Gestalt

$$J = J_0 \frac{\sin^2 x}{x^2}.$$

---

[1]) H. C. Burger und P. H. v. Cittert, Kon. Ak. v. Wet. **29**, 1920; W. C. v. Geel, Rev. d. Optique **2**, 445—451, 1923.

Hier ist J_0 die Intensität an der Stelle des direkten Spaltbildes (Beugungswinkel Null). Die Größe x ist proportional der Entfernung der Linien vom direkten Spaltbilde und ist durch Messung zu bestimmen.

Die Theorie setzt uns in den Stand, aus der Intensitätsverteilung des Interferenzbildes auf der Platte die Intensität des Spektralgebildes als Funktion der Wellenlänge zu bestimmen.

Indem wir das Intensitätsverhältnis in verschiedenen Ordnungen und mit verschiedenen Orientierungen des Gitters ermitteln, haben wir eine Kontrolle der Messungen.

Ergebnisse. 1. Zuerst wurde die Linie $\lambda = 5461$ Å mit ihren Satelliten untersucht. Lichtquelle war eine Cooper-Hewitt-Quarzlampe. Bestimmt wurde das Intensitätsverhältnis der Satelliten in Abhängigkeit von der Stromstärke.

Es zeigte sich, daß beim Ändern der Stromstärke das Intensitätsverhältnis der Satelliten sich nicht meßbar ändert, aber wohl bei größeren Stromstärken das Verhältnis der Satelliten zur Hauptlinie. Bei wachsender Stromstärke nimmt die Intensität der Satelliten viel stärker zu als die der Hauptlinie. Auch wurden dabei die Linien verbreitert, und die Hauptlinie zeigte deutlich Selbstumkehrung.

Bei kleineren Stromstärken blieb das Verhältnis der Satelliten zur Hauptlinie konstant; später zeigte sich, das dennoch die Selbstumkehrung eine Rolle gespielt hat und die gemessenen Intensitätsverhältnisse nicht richtig sind.

Die Messungen gaben:

Tabelle 1 (λ 5461, Quecksilberdampflampe)[1]).

Differenz geg. die Hauptlinie	− 0,240	− 0,101	− 0,064	0	+ 0,084	+ 0,129 Å
Intensität	10	10	16	100	29	9

2. Eine zweite Messung wurde mit einer wassergekühlten Lummer-Gehrckelampe vorgenommen. Das Licht kam aus einer „end-on“ Kapillare von 15 cm Länge. Schon ein qualitativer Vergleich der Platten zeigte hier eine noch stärkere Selbstumkehrung. Das ist leicht verständlich, weil die Dampfschicht viel dicker ist als bei einer Cooper-Hewittlampe.

3. Um die Selbstumkehrung möglichst zu beseitigen, wurde jetzt eine Lichtquelle mit einer Dampfschicht von geringer Dicke angewendet. Dazu nahm ich ein Geißlerrohr, und zwar diente als Lichtquelle eine Stelle des Rohres, wo die Kapillare eine Einschnürung hatte.

[1]) Die hier gegebenen Wellenlängendifferenzen sind die aus der Aufnahme gefundenen Werte. Vgl. Bemerkung.

Jetzt wurden die Linien viel schärfer und die Intensitätsverhältnisse in beträchtlicher Weise abgeändert. Die Kontraste wurden viel größer. Bemerkenswert ist dabei, daß die Reihenfolge der Intensitäten der Satelliten stets dieselbe bleibt.

Es sind also auch in der Cooper-Hewittlampe die Verhältnisse noch sehr durch die Selbstumkehrung gestört.

Setzen wir wieder willkürlich die Intensität der schwächsten Komponente = 1, so ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 2 (Å 5461, Geißlerrohr).

Differenz geg. die Hauptlinie	— 0,240	— 0,101	— 0,064	0	+ 0,084	+ 0,129
Intensität	2,33	3,0[8]	9,25	100	13,2	2,99

Ein Vergleich der Verhältnisse des stärksten Satelliten zur Hauptlinie bei verschiedener Stromstärke lieferte dasselbe Ergebnis.

4. Nun wurde weiter die Linie 4359 Å untersucht. Janicki nennt hier Satelliten solche Linien, die von unserem Gitter nicht aufgelöst werden können. Das machte sich auch auf der photographischen Platte deutlich merkbar, und es war unmöglich, hier quantitative Messungen auszuführen. Jedoch war wiederum leicht zu konstatieren, daß die Kontraste im Geißlerrohr beträchtlich größer sind als bei der Cooper-Hewittlampe.

5. Viel günstiger ist die Erscheinung bei $\lambda = 4047$ Å, wo die Satelliten deutlich getrennt sind. Das Geißlerrohr gab sehr scharfe Linien. Ich fand zwischen den Hauptlinien und $\lambda + 0{,}063$ einen bisher unbekannten lichtschwachen Satelliten, dessen Intensität natürlich weniger genau gemessen werden konnte und der die Wellenlänge $\lambda + 0{,}040$ hat.

Ein Blick auf die Reproduktion einer Aufnahme dieser Linien von Janicki (l. c.) überzeugte uns, daß er sie nicht hat finden können, weil die Linien bei ihm zu breit waren. Sie werden auch von Janicki als „sämtlich verwaschen“ bezeichnet.

Es zeigte sich hier auch wieder, daß die Kontraste zunehmen, und zwar maßen wir größere Kontraste, wenn wir einem Teil der Kapillare eine Einschnürung gaben. Man stößt aber bald auf eine untere Grenze der Schichtdicke, wobei der Widerstand der Kapillare zu groß wird.

Das Ergebnis der Messungen ist:

Tabelle 3 (Å 4048, Geißlerrohr).

Differenz gegen die Hauptlinie	— 0,110	— 0,050	0	+ 0,040	+ 0,063 Å
Intensität	11,5	20,3	100	3	10,9

Es ist wahrscheinlich, daß auch im Geißlerrohr die Selbstumkehrung noch eine Rolle spielt, daß also die Kontraste im idealen selbstumkehrfreien Fall noch etwas größer sein könnten.

Mit größter Sorgfalt habe ich untersucht, ob eine Änderung des Verhältnisses des stärksten Satelliten zur Hauptlinie auftritt, wenn die Stromstärke innerhalb möglichst weiter Grenzen variiert wird.

Er war aber völlig unabhängig von der Stromstärke, während die Intensität im Verhältnis 1 : 4 zunahm.

Bemerkung. Folgende Tabelle zeigt, wie vorzüglich die gemessenen Wellenlängendifferenzen mit den Aufgaben Janickis übereinstimmen. Es ergibt sich für $\lambda = 5461$ Å:

Janicki	− 0,232	− 0,099	− 0,066	0	+ 0,088	+ 0,133
Eigene Messung	− 0,240	− 0,101	− 0,064	0	+ 0,084	+ 0,129

und für $\lambda = 4048$ Å

Janicki	− 0,111	− 0,051	0	—	+ 0,067
Eigene Messung	− 0,110	− 0,050	0	+ 0,040	+ 0,063

Zum Schluß möchte ich noch Herrn Dr. H. C. Burger für sein förderndes Interesse herzlich danken.

Zur Quantentheorie der Dublettspektren und ihrer anomalen Zeemaneffekte.

Von **Johann Kudar** in Szeged.

(Eingegangen am 9. Januar 1926.)

Es wird versucht, durch eine Mittelungsoperation (im Sinne von Heisenberg) zu einer Vereinigung der Neigungstheorie und der relativistischen Deutung der Dubletts zu kommen. Der dazu notwendige (und für Li bestätigte) Zusammenhang zwischen der relativistischen Energie und der magnetischen Wechselwirkungsenergie führt zu einer Erweiterung des Korrespondenzprinzips, wodurch man den empirischen Auswahlregeln der Dublettspektren gerecht werden kann. Das Wesen der „quantentheoretischen Zweideutigkeit" ist im Auftreten „virtueller" Quantenvorgänge zu suchen, und die halben Quantenzahlen sind durch Mittelungen zwischen ganzen Quantenzahlen zu ersetzen. So erhält man die Quantenfrequenzen als mehrfache Integrale der der ursprünglichen Modellvorstellung zugehörigen klassischen Frequenzen. Im Rahmen der vorgeschlagenen Auffassung können auch die Zeemaneffekte der Alkalien sinngemäß erklärt werden, ohne irgend eine magneto-mechanische Anomalie anzunehmen. Die magneto-mechanische Anomalie (ebenso auch die andere Anomalie: das Versagen des Korrespondenzprinzips in der relativistischen Theorie der Dubletts) kommt als eine scheinbare Tatsache zum Ausdruck, wenn man der gewonnenen Frequenzformel eine unmittelbare quasimechanische Bedeutung (ohne Bezugnahme auf die angewandte mehrfache Mittelung) zuschreibt und die Frequenzformel aus dieser unmittelbaren Modellvorstellung durch einfache Anwendung der Quantenbedingungen abzuleiten trachtet.

§ 1. Den beiden Formalismen, die zur Erklärung der Multiplettstruktur aufgestellt wurden, liegen verschiedene Modellvorstellungen zugrunde[1]). Wentzel[2]) hat eine vielversprechende Idee aufgeworfen, durch welche vielleicht eine korrespondenzmäßige Verbindung zwischen diesen scheinbar einander widersprechenden Formalismen ermöglicht wird. Vor kurzem hat Verfasser[3]) darauf hingewiesen, daß sich eine solche Verbindung der relativistischen und der magnetischen Theorie der Dubletts natürlicherweise darbietet, wenn man die relativistische und die magnetische Dublettformel im Falle nicht eindringender Bahnen des Leuchtelektrons betrachtet.

Es ist nämlich in diesem Falle die relativistische Intervallformel

$$\Delta \nu_{\text{rel}} = \frac{R\alpha^2}{n^3} \cdot \frac{1}{k(k-1)}, \tag{1}$$

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 373 und 765, 1925; W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925.

[2]) ZS. f. Phys. **33**, 849, 1925. Der dritte Quantenansatz, S. 852—853.

[3]) Das Korrespondenzprinzip und die Dublettspektren, Phys. ZS. 1926.

worin R die Rydbergfrequenz, α die Feinstrukturkonstante, n die effektive Hauptquantenzahl des Leuchtelektrons, k und $k-1$ dessen Impulsquantenzahlen bedeuten. Diese Formel gibt für $n=2$, $k=2$ die Breite des $2p$-Dubletts des Lithium hinreichend genau an[1]).

Die magnetische Dublettformel[2])

$$\Delta \nu_{\text{magn}} = \frac{R\alpha^2}{n^3} \cdot \frac{1}{K^2} \tag{2}$$

ergibt näherungsweise dieselben Werte wie (1), wenn man für K die halbe Zahl zwischen k und $k-1$ einsetzt.

Es gilt zwischen (1) und (2) der Zusammenhang:

$$\Delta \nu_{\text{rel}} = \int_{k-1}^{k} \Delta \nu_{\text{magn}}\, dK. \tag{3}$$

Nach Verfasser[3]) wäre der physikalische Sinn dieser Relation in einer Erweiterung des Korrespondenzprinzips (Korrespondenz zwischen „realen" und „virtuellen" Quantenvorgängen) zu suchen. So können wir uns das Entstehen eines Dubletts folgendermaßen vorstellen:

Der Atomrumpf (K-Schale) ist mit dem Leuchtelektron (mit dem Impuls K) magnetisch gekoppelt. Den beiden geneigten Stellungen des Rumpfes entspricht die magnetische Energiedifferenz (2), da die azimutale Quantenzahl K des Leuchtelektrons unverändert bleibt. Die quantentheoretische Kopplung fordert noch eine Integration in bezug auf K. Die so gewonnene Energiedifferenz (3) ist gleich der relativistischen Energiedifferenz einer n_k- und einer n_{k-1}-Bahn des Leuchtelektrons, vorausgesetzt aber, daß der Rumpf kein resultierendes Impulsmoment besitzt. Der magnetischen Wechselwirkung zwischen Rumpf und Leuchtelektron würde sozusagen eine korrespondenzmäßige Rolle zukommen.

§ 2. Über die Rolle der ganzen und halben Quantenzahlen erfahren wir folgendes: Die wasserstoffähnlichen Quantenzustände sind ausschließlich durch ganze Quantenzahlen ausgezeichnet. Halbe Quantenzahlen treten überall auf, wo eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen im Atom ausgeübt wird.

Das Auftreten von halben Quantenzahlen zwingt uns zu einer besonderen Formulierung der Quantenansätze für gekoppelte Systeme. Wenn wir den Standpunkt einnehmen, daß die wahren Quantengesetze nur ganze

---

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **25**, 46, 1924.

[2]) Derselbe, ZS. f. Phys. **24**, 95, 1924; W. Heisenberg, ebenda **8**, 286—287, 1922.

[3]) l. c., wo mit Hilfe von (3) die Auswahlregeln der Dubletts abgeleitet sind.

Quantenzahlen enthalten dürfen, so können wir das folgende allgemeine Prinzip aufstellen:

Die Eigenenergie[1]) ist durch die gewöhnlichen (ganzzahligen) Quantenansätze der mehrfach periodischen Systeme charakterisiert, während die Wechselwirkungsenergie, in der also die Kopplung der Elektronen zum Ausdruck kommt, in bezug auf jede der darin vorkommenden „Kopplungsquantenzahlen" (d. h. Impulsmomente und ihrer Komponenten auf die innere und äußere Feldrichtung) zwischen aufeinanderfolgenden ganzen Zahlen zu mitteln ist, um die wahre Quantenenergie zu erhalten[2]).

Wir werden sehen, daß dieses Prinzip eine einfache Ableitung der Zeemaneffekte der Dubletts ermöglicht.

Zuerst möchten wir bemerken, daß bei der Ableitung der magnetischen Formel (2) angenommen wurde, daß die Komponente des Rumpfes auf die Richtung des Leuchtelektronenimpulses in der einen Stellung 1/2, in der anderen $-1/2$ ist. Natürlich ist eine solche Richtungsquantelung im Rahmen der gewöhnlichen Quantengesetze unmöglich. Wir haben es aber hier mit einem Kopplungssystem zu tun, es ist also über die Energie eine Mittelung auszuführen. So wird der magnetische Energiezuwachs in der einen „Stellung" des Rumpfes[3]):

$$\int_0^1 \frac{R\alpha^2}{n^3}\cdot\frac{1}{K^2}\,m\,dm = \frac{R\alpha^2}{n^3}\cdot\frac{1}{K^2}\cdot\frac{1}{2},$$

in der anderen:

$$\int_{-1}^0 \frac{R\alpha^2}{n^3}\cdot\frac{1}{K^2}\,m\,dm = -\frac{R\alpha^2}{n^3}\cdot\frac{1}{K^2}\cdot\frac{1}{2},$$

worin m die Komponente des Rumpfimpulses bedeutet. Damit ist die erwähnte scheinbar halbzahlige Richtungsquantelung aus unserem Prinzip gefolgert.

§ 3. Um die g-Formeln der Alkalien abzuleiten, werden wir von der folgenden klassisch-mechanischen Vorstellung ausgehen:

---

[1]) Vgl. W. Heisenberg, l. c. ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925, und G. Wentzel, l. c. ZS. f. Phys. **38**, 849, 1925, Nachtrag S. 854.

[2]) Das Mittelungsverfahren wurde zuerst von Heisenberg, ZS. f. Phys. **26**, 291, 1925, dann von Wentzel, Ann. d. Phys. **76**, 803, 1925, und l. c. ZS. f. Phys., eingeführt.

[3]) Man sieht, daß es sich hier nicht um eine Stellung, sondern um einen virtuellen Quantenübergang zwischen zwei Stellungen handelt.

Das Leuchtelektron, dessen Impulsmoment K ist, induziert ein inneres Magnetfeld. Der Rumpf (mit dem Impulsmoment $R = 1$) präzessiert um die Richtung von K. In einem schwachen äußeren Felde wird das Leuchtelektron zusammen mit dem zugekoppelten Rumpf um die Feldrichtung präzessieren. Wenn wir das äußere Feld wachsen lassen, wird der Rumpf von dem Leuchtelektron entkoppelt werden, und er wird in einem hinreichend starken Felde um die Feldrichtung selbständig eine Präzession ausführen.

Der Energiezuwachs eines Elektrons mit der azimutalen Quantenzahl J beträgt im äußeren Felde H:

$$\Delta E = h \cdot o \cdot J \cdot \cos(J H),$$

worin

$$o = \frac{e H}{4 \pi m c}$$

die normale Larmorfrequenz bedeutet.

Der gesamte (d. h. vom äußeren und inneren Magnetfeld verursachte) Energiezuwachs des Alkaliatoms ist also durch

$$\Delta E = h \cdot o [K \cos(K H) + R \cos(R H)] + h \cdot o_i R \cos(R K) \qquad (4)$$

gegeben, wobei K das Impulsmoment des Leuchtelektrons, $R = 1$ das des Rumpfes (im Quantenmaß), endlich o_i die vom Leuchtelektron verursachte innere Larmorfrequenz bedeutet. Bei schwachem äußeren Felde ist der Rumpf mit dem Leuchtelektron gekoppelt, und R präzessiert um die Richtung von K. Es gilt bekanntlich:

$$\cos(R H) = \cos(R K) \cos(K H) - \sin(R K) \sin(K H) \cos \psi,$$

worin ψ den Präzessionswinkel von R um K bedeutet. Auf der rechten Seite dieser Relation verändert sich nur ψ während der inneren Präzession. Es wird also der zeitliche Mittelwert von $\cos(R H)$:

$$\overline{\cos(R H)} = \cos(R K) \cos(K H).$$

So folgt aus (4)

$$\Delta E = h \cdot o \left(1 + \frac{m_i}{K}\right) m + h \cdot o_i m_i, \qquad (5)$$

wobei $m = K \cos(K H)$ und $m_i = R \cos(R K) = \cos(R K)$ bedeuten. Dabei gilt $|m_i| \leqq 1$.

Da (5) eine (vom äußeren Felde gestörte) Wechselwirkungsenergie darstellt, müssen wir nach § 2 in bezug auf m_i, m und K integrieren.

Nach Mittelung über m_i und m ergibt sich aus (5):

$$\left.\begin{aligned} h\,.\,\Delta v_+ &= \int_{m-1}^{m}\int_{0}^{1} \Delta E\, dm\, dm_i = h\,.\,o\left(1+\frac{1}{2K}\right)\left(m-\frac{1}{2}\right)+h\frac{o_i}{2},\\ h\,.\,\Delta v_- &= \int_{m-1}^{m}\int_{-1}^{0} \Delta E\, dm\, dm_i = h\,.\,o\left(1-\frac{1}{2K}\right)\left(m-\frac{1}{2}\right)-h\frac{o_i}{2}. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

In diesen Formeln erhalten wir schon die g-Werte der Dubletts:

$$g = 1 \pm \frac{1}{2K}, \quad (7)$$

wenn wir $K = 3/2,\ 5/2,\ 7/2, \ldots$ setzen. In (6) bedeutet m eine ganze, also $m-\frac{1}{2}$ eine halbe (positive oder negative) Zahl. Es gilt für Δv_+ empirisch: $|m-\frac{1}{2}| \leqq K$ und für Δv_-: $|m-\frac{1}{2}| \leqq K-1$.

Da o_i die neigungstheoretisch zu berechnende Dublettbreite ist, müssen wir Δv_+ und Δv_- nach (3) und § 2 noch in bezug auf K integrieren:

$$\Delta v' = \int_{k-1}^{k} \Delta v_{\pm}\, dK = o\left(1 \pm \frac{\log\frac{k}{k-1}}{2}\right)\left(m-\frac{1}{2}\right) \pm \frac{1}{2}\int_{k-1}^{k} o_i\, dK. \quad (6')$$

Hier ist $\int_{k-1}^{k} o_i\, dK$ die feldlose relativistische Dublettbreite.

In (6') gilt die Bedingung für m:

$$\left.\begin{aligned} |m| &\leqq k \text{ für das obere Vorzeichen,}\\ |m| &\leqq k-1 \text{ für das untere Vorzeichen.} \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Diese empirische Bedingung ist im Einklang mit der relativistischen Dublett-Theorie, die dem einen Term (oberes Vorzeichen) k, dem anderen (unteres Vorzeichen) $k-1$ als azimutale Quantenzahl zuschreibt.

Aus (6') folgt die g-Formel:

$$g' = 1 \pm \frac{\log\frac{k}{k-1}}{2}, \quad (7')$$

worin $k = 2, 3, 4, \ldots$

Die quantitative Differenz zwischen (7) und (7') ist für $k \geqq 3$ kleiner als 1 Prozent. Nur für die p-Terme ($k = 2$) ergibt sich eine Differenz von 1 bis 2 Prozent.

Die rationale g-Formel steht derart der logarithmischen gegenüber, wie die magnetische Intervallformel der relativistischen.

In einem starken äußeren Felde ist der magretische Energiezuwachs (nach Vernachlässigung von o_i)

$$\Delta E = h \cdot o\,[K\cos(KH) + R\cos(RH)].$$

Der Rumpf ist vom Leuchtelektron entkoppelt und direkt zur Richtung von H gequantelt. So wird:

$$\Delta E = h \cdot o\,(m + m'),$$

worin $m = K\cos(KH)$ und $m' = R\cos(RH) = \cos(RH)$ ist. Nach Mittelung über m' wird

$$\int_0^1 \Delta E\,dm' = h \cdot o\left(m + \frac{1}{2}\right),$$

$$\int_{-1}^0 \Delta E\,dm' = h \cdot o\left(m - \frac{1}{2}\right),$$

woraus die Integration nach m ergibt

$$\left.\begin{aligned} \Delta \nu_+ &= o \cdot m, \\ \Delta \nu_- &= o\,(m-1). \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

Hier gilt für die ganze Zahl m ebenfalls die Bedingung (8).

Es war also möglich, durch Anwendung des in § 2 ausgesprochenen Quantelungsprinzips auf ein magneto-mechanisch normales Dublettmodell den Einfluß von schwachen und starken Magnetfeldern zu erklären. Nach dem angewandten Quantenansatz folgt die zur Wechselwirkung gehörige wahre („reale") Quantenenergie aus der einfach gequantelten Energie durch Integration in bezug auf die „Kopplungsquantenzahlen". Neben den realen Quantenfrequenzen treten virtuelle Quantenfrequenzen korrespondenzmäßig auf, und diesen virtuellen Quantenfrequenzen korrespondieren zuletzt die klassischen Frequenzen.

Über eine Abschätzung der Leuchtdauer der Wasserstoff-Kanalstrahlen-Emission aus dem Verhalten derselben beim Übergang aus einem elektrischen Felde in einen feldfreien Raum [1]).

Von **Benjamin Markus Bloch** in Prag.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1926.)

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, auf indirektem Wege eine obere Grenze für die Leuchtdauer der Wasserstoff-Kanalstrahlen-Emission zu finden. Zu diesem Zwecke wird das Verhalten der Wasserstoff-Kanalstrahlen-Emission in bezug auf den Starkeffekt beim Übergang aus einem elektrischen Feld in einen feldfreien Raum untersucht. Aus den Ergebnissen der Versuche folgt für die Leuchtdauer eine obere Grenze von der Größenordnung 10^{-10} sec.

Versuche zur Bestimmung der Leuchtdauer der Kanalstrahlenemission, d. h. der Zeit, die verfließt, während die Intensität einer von einem Atom ausgesendeten Linie von ihrem Maximalwert J_0 auf den Wert $J = J_0 : e$ sinkt, wurden zuerst von J. Stark [2]) angestellt. Diesen Versuchen konnten jedoch keine quantitativen Resultate entnommen werden. Qualitativ schien es, als nehme die Leuchtdauer mit wachsender Frequenz zu.

Versuche, die auch genaue quantitative Resultate für das Abklingen der Intensität lieferten, wurden von W. Wien [3]) angestellt. [Ähnliche Versuche wurden später auch von Dempster [4]) ausgeführt.] Bei diesen Versuchen zeigte es sich, daß die Intensität der Kanalstrahlenemission nach einer Exponentialfunktion abnahm. Der Dämpfungsfaktor, der hier mit $1/T$ bezeichnet werden möge, ergab sich zu

$$\frac{1}{T} = 4{,}35 \cdot 10^7 \,\mathrm{sec}^{-1},$$

und zwar sowohl für H_α als auch für H_β, H_γ und andere Linien. Eine Abhängigkeit dieses Faktors von der Frequenz konnte bei diesen Versuchen nicht festgestellt werden.

Wien deutete zuerst die Ergebnisse seiner Versuche auf folgende Weise: Die n angeregten Atome, die aus dem Entladungsraum in den hoch evakuierten Beobachtungsraum treten, beginnen in einem gewissen Zeitmoment gleichzeitig zu leuchten und nach einer Zeit

$$T = \frac{1}{4{,}35 \cdot 10^7} \,\mathrm{sec} = 2 \cdot 10^{-8} \,\mathrm{sec}$$

---

[1]) Auszug aus der Prager Dissertation.

[2]) J. Stark, Ann. d. Phys. **49**, 731, 1916.

[3]) W. Wien, ebenda **60**, 597, 1919.

[4]) Dempster, Astrophys. Journ. **57**, 193, 1923.

ist die Intensität dieser Emission von ihrem Maximalwert auf den e-ten Teil desselben gesunken. Das T, das sich aus den Wienschen Versuchen ergibt, würde also die Leuchtdauer bedeuten. Bei dieser Deutung mußte man annehmen, daß die Verweilzeit, die Zeit, während welcher das Atom im angeregten Zustand verharrt, sehr gering ist im Verhältnis zur Ausstrahlungszeit. Legt man den Vorgängen bei der Lichtemission die quantentheoretischen Vorstellungen zugrunde und nimmt man überdies an, daß die Ausstrahlungszeit sehr kurz ist im Verhältnis zur Verweilzeit, so ist eine zweite[1]) Deutung plausibler. Die jeweilige Intensität einer emittierten Linie hängt jetzt hauptsächlich von der Anzahl der Atome ab, die in dem betreffenden Moment aus dem angeregten Zustand in den nicht angeregten übergehen, diese Anzahl aber ist proportional der Zahl der Atome, die in jenem Moment überhaupt zu der betreffenden Linie angeregt sind. Bei der Wienschen Versuchsanordnung nimmt nun die Zahl der in den Beobachtungsraum eingetretenen, angeregten Atome nach einer Exponentialfunktion ab, wo im Exponenten der e-Funktion als Dämpfungsfaktor die reziproke Verweilzeit steht. Nimmt man nun die reziproke Verweilzeit gleich dem von Wien gefundenen Abklingungsfaktor an, dann sind die Ergebnisse der Wienschen Versuche lediglich durch die Verweilzeit (Lebensdauer) bedingt, während die Leuchtdauer noch viel kleiner als diese anzunehmen ist.

Aus der angestellten Überlegung geht hervor, daß man aus den Wienschen Versuchen zwar die Zeitfunktion entnehmen kann, nach der die gesamte Intensität abklingt, es läßt sich aber aus ihnen nicht entscheiden[2]), durch welchen von den beiden genannten Faktoren diese Abnahme hauptsächlich bedingt ist. Dasselbe gilt von jedem Versuch, der direkt die Abklingung untersucht. Um diese Frage zu entscheiden, müßte man Versuche anstellen, deren Ergebnisse verschieden ausfallen würden, je nachdem die eine oder die andere Annahme zutrifft. Aus der Größenordnung der Resultate, die sich bei solchen Versuchen ergeben würden, könnte man dann die Entscheidung treffen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein derartiger Versuch unternommen, der auf Anregung von Prof. Rausch v. Traubenberg[3]) nach folgender Überlegung ausgeführt wurde: Kanalstrahlen durchlaufen ein Gebiet G. In dem einen Teil dieses Gebietes, in G_1, befinde sich ein elektrisches Feld, G_2 sei feldfrei. Der Kanalstrahl verlaufe von G_1 nach

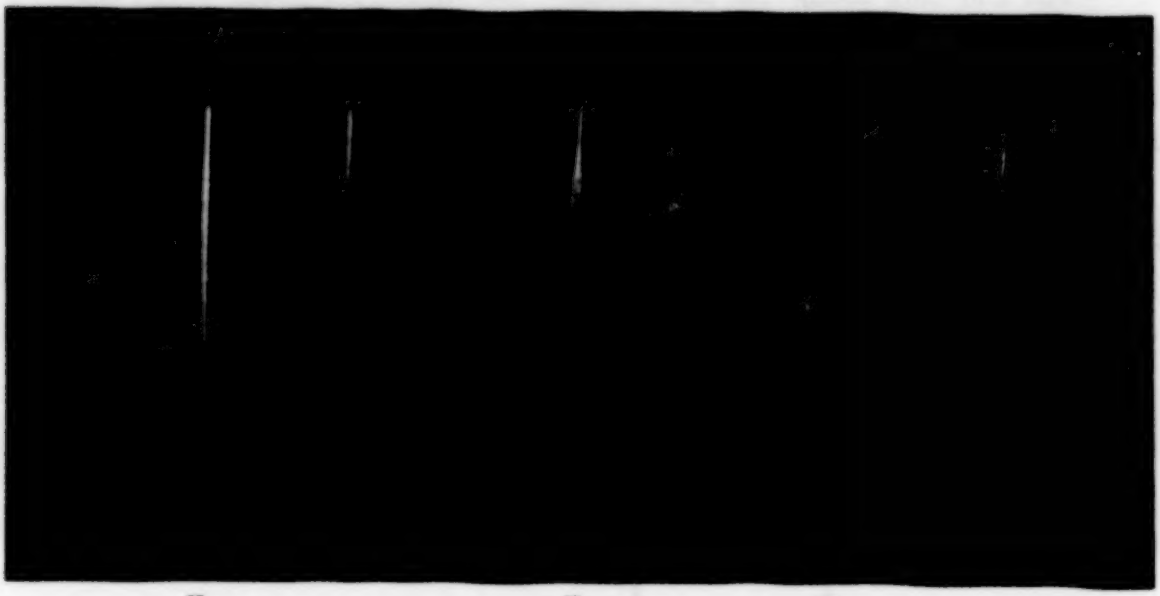
[1]) Vgl. W. Wien, Kanalstrahlen, 2. Aufl., S. 297.
[2]) Vgl. W. Wien, Ann. d. Phys. **76**, 123, 1925.
[3]) H. Rausch v. Traubenberg, Phys. ZS. **25**, 607, 1924.

G_2. Diejenigen Kanalstrahlteilchen, die in G_1 angeregt werden und dort auch mit ihrer Emission beginnen, müssen den Starkeffekt zeigen. Der Starkeffekt des im Felde emittierten Lichtes muß solange anhalten, wie die Emission überhaupt dauert. Bewegen sich die Kanalstrahlteilchen sehr rasch, so müßte bei einem bestimmten Verhältnis zwischen Leuchtdauer und Kanalstrahlengeschwindigkeit der Starkeffekt noch eine bestimmte Strecke in den feldfreien Raum hinübergebracht werden. Umgekehrt kann man aus der Art dieses Hinüberschleppens bei einer bekannten Kanalstrahlengeschwindigkeit auf die Leuchtdauer schließen.

Die Versuche wurden mit Wasserstoffkanalstrahlen in einer Lo Surdo-Röhre ausgeführt. Der Durchmesser der Röhre an der Stelle, wo die Kathode sitzt, betrug 6,2 bis 6,3 mm. Die Kathoden, die zuerst verwendet wurden, bestanden aus einem zylinderförmigen Aluminiumstück, das längs eines Achsenschnittes einen engen Schlitz hatte. Später wurden Kathoden verwendet, die aus zwei aufeinander plan geschliffenen Hälften zusammengesetzt waren. Diese Hälften wurden mit Schrauben gegeneinander angezogen. Um den Schlitz zu erhalten, wurde in den oberen Teil der Kathode eine sehr feine Aluminiumfolie hineingelegt, so daß der untere Teil geschlitzt erschien. Der Wasserstoff wurde in einem Kippapparat entwickelt, in Waschflaschen gereinigt und über eine Röhre mit Phosphorpentoxyd in den Vorratsraum geleitet. Von hier gelangte er über ein Kühlgefäß durch eine sehr enge Kapillare in die Röhre. Diese war noch mit einem Mac Leod-Manometer und einer Cenco-Ölpumpe verbunden. Die Röhre wurde mit Induktorium, Quecksilbertauch-Unterbrecher und Gleichrichtervorrichtung betrieben. Die Spannung an der Röhre wurde mit Hilfe einer Funkenstrecke gemessen (Kugelradius 1 cm). Beobachtet wurde mit einem 2-Prismen-Spektrographen und zwar senkrecht zur Richtung der Kanalstrahlen, so daß man den transversalen Starkeffekt erhielt. Die Emission wurde mit Hilfe eines Petzwal-Kondensors (Brennweite 25 cm) auf den Spalt des Spektrographen vergrößert [1]) abgebildet. Anvisiert wurde ein Gebiet, bestehend aus einem Teil des Pinsels von der Kathode und der Kanalstrahlenemission im unteren Teile des Schlitzes. Vor der Kathode, im Pinsel, durchlaufen die Kanalstrahlen ein elektrisches Feld, der Kathodenschlitz dagegen ist — bei passender Wahl des Schlitzes — ganz feldfrei. Das zur Beobachtung gelangende Gebiet erfüllt daher die Bedingungen wie das Gebiet G in der oben angestellten Überlegung. Diese Überlegung gilt natürlich nur

[1]) Das Vergrößerungsverhältnis war 1 : 1,6.

für die bewegte Intensität. Die Druck- und Spannungsverhältnisse in der Röhre mußten daher so gewählt werden, daß eine genügende bewegte Intensität vorhanden sei. Daß eine solche tatsächlich vorhanden war, wurde mit Hilfe des Dopplereffektes nachgewiesen. Zu diesem Zwecke war (nach der Methode von Rau) an der Kathode quer zum Schlitz, senkrecht zur Kanalstrahlenrichtung, ein Glasstäbchen (Durchmesser 2,7 mm) an-



H_β H_γ H_δ

Fig. 1a.

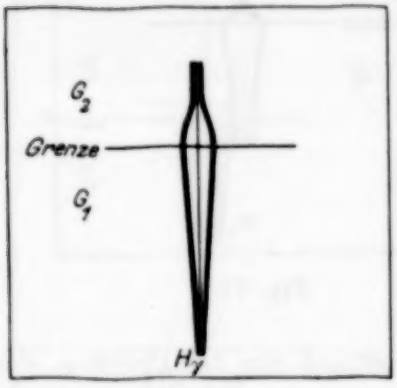


Fig. 1b.

gebracht. Auf diese Weise ist es nämlich möglich, trotz transversaler Beobachtung den Dopplereffekt zu erhalten, und so konnten transversaler Starkeffekt und Dopplereffekt zu gleicher Zeit aufgenommen werden. Um auch die Möglichkeit auszuschalten, daß Licht aus dem Felde vor der Kathode durch Reflexion an der hinteren Röhrenwand in den Schlitz hineingelangt und so das Vorhandensein eines Starkeffektes im feldfreien

Raume vortäuscht, wurde der hintere Teil des Schlitzes mit einer Aluminiumfolie zugemacht.

Bei den Aufnahmen, die in Fig. 1 wiedergegeben werden, wurden noch die zuerst genannten Kathoden verwendet. Aus den Aufspaltungsdeltoiden in der drunterstehenden schematischen [1]) Figur sind diese besonders gezeichnet — ist zu erkennen, daß das Feld in den Schlitz hineingreift und dort stetig auf Null sinkt. Bei diesen Kathoden waren also die Bedingungen nicht erfüllt, die in der oben angeführten Überlegung

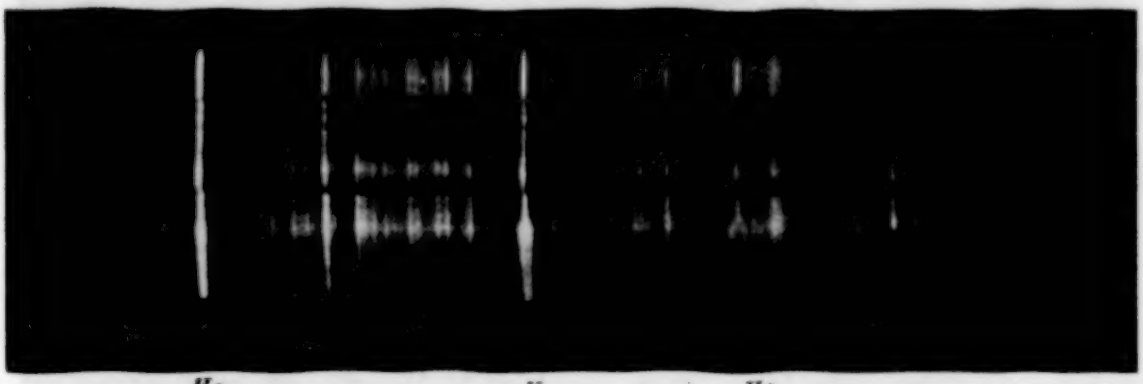


Fig. 2a.

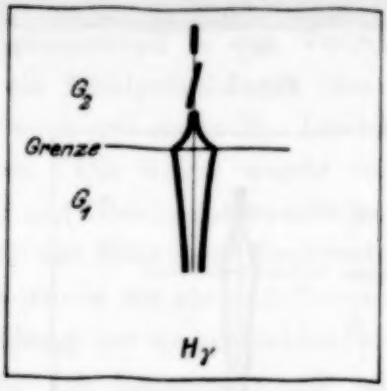
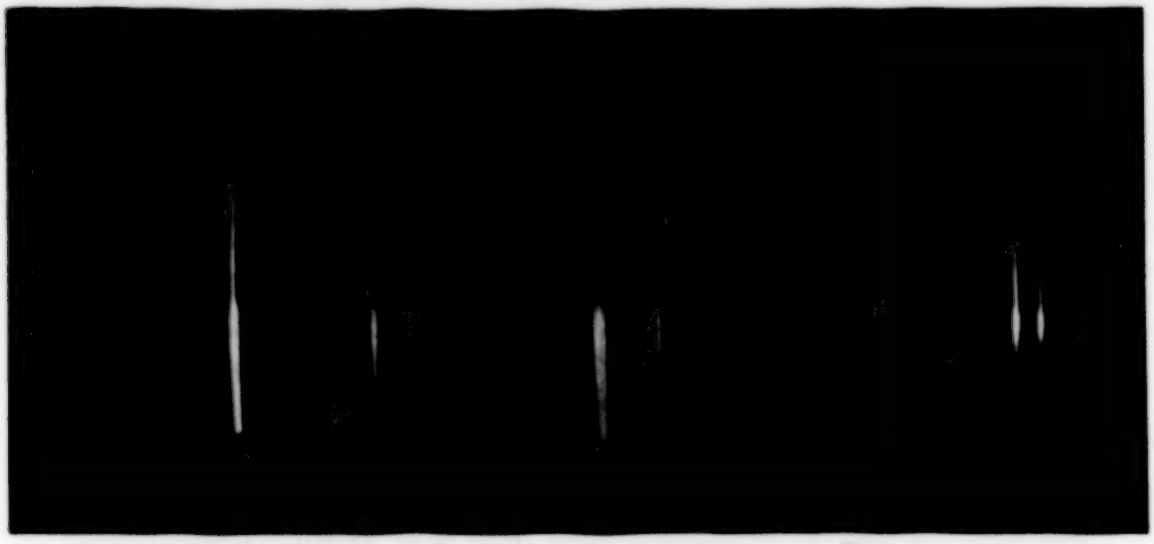


Fig. 2b.

verlangt werden. Es bestand nur das Problem, den Durchgriff des Feldes zu beseitigen. Es ist klar, warum dies notwendig ist. Solange Durchgriff vorhanden ist, hat man es an der Grenze zwischen G_1 und G_2 und auch noch in G_2 mit einem stetig veränderlichen Felde zu tun. Die Frequenzen, die zwei benachbarten Feldzuständen entsprechen, sind voneinander nur sehr wenig verschieden. Die Wirkung einer Leuchtdauer

[1]) Von den schematischen Figuren soll nur Fig. 3b auch etwas über die Intensitätsverhältnisse aussagen, während Fig. 1b und 2b nur die Gestalt zeigen sollen.

könnte sich hier eventuell bloß in einer Unschärfe der Linien äußern. Das gilt selbstverständlich schon von der Aufspaltung vor der Kathode. Die Methode Feld—feldfreier Schlitz soll eben bewirken, daß den Zuständen vor dem Schlitz und im Schlitz zwei sehr verschiedene Frequenzen entsprechen sollen. Um nun einen ganz feldfreien Schlitz zu erre'chen, wurden die zusammengesetzten Kathoden eingeführt. Da war es nämlich



H_β H_γ H_δ

Fig. 3a.

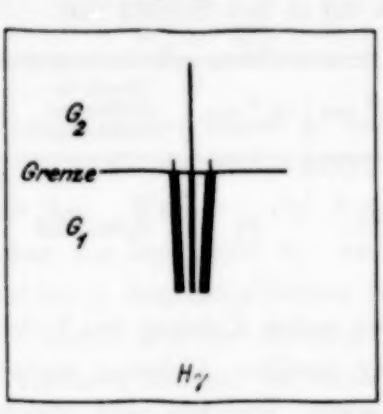


Fig. 3b.

mit Hilfe der Schrauben möglich, den Schlitz beliebig eng zu machen. Die Aufnahme, die in Fig. 2 abgebildet ist, ist bereits mit einer solchen Kathode gemacht. Man sieht, daß der Durchgriff im Verhältnis zur Aufnahme in Fig. 1 bedeutend herabgesetzt ist. Der Schlitz war jetzt etwa 0,1 mm weit. Diese Aufnahme zeigt auch den Dopplereffekt. Bei den weiteren Aufnahmen war es das Hauptziel, den Schlitz so zu wählen, daß der Durchgriff ganz beseitigt wird und dennoch im Schlitz noch

genügend Intensität vorhanden ist. Dies wurde bei einem Schlitz von etwa 0,06 bis 0,07 mm erreicht. Hier wurde auf die Aufnahme des Dopplereffektes verzichtet, da es große Schwierigkeiten machte, die an die Glaswände eng anliegende Kathode mit dem Glasstäbchen in die Röhre hineinzubringen. Es wurde aber immer darauf geachtet, daß bei allen folgenden Aufnahmen dieselben Druck- und Spannungsverhältnisse herrschen, wie bei den Aufnahmen, die den Dopplereffekt zeigen. Fig. 3 zeigt eine Aufnahme, die ganz frei von Durchgriff ist. — Für den Durchgriff ist es charakteristisch, daß das Feld sich stetig dem Nullwert nähert. Die Aufspaltung muß also bei vorhandenem Durchgriff so aussehen, wie auf der Aufnahme in Fig. 1.

Als Kriterium für die Grenze zwischen G_1 und G_2 wurde der Intensitätsunterschied der Linien[1]) in G_1 und G_2 verwendet. Da G_2 ein sehr enger Schlitz ist, so war in ihm die Intensität bedeutend geringer als in dem verhältnismäßig breiten Pinsel. Man darf also annehmen, daß mit dem Aufhören der starken Intensität (s. Fig. 3) auch G_1 zu Ende ist, da ein Durchgriff nicht vorhanden ist. Mit Hilfe des genannten Kriteriums kann man aus den durchgriffsfreien Aufnahmen folgendes entnehmen: Der Starkeffekt bricht in seiner Hauptintensität an der Grenze zwischen G_1 und G_2 zusammen. Nur eine ganz geringe Intensität — geringer als die Intensität der unzerlegten Linien — setzt sich auf eine sehr kurze Strecke (s. u.) in den Schlitz fort.

Nr. der Platte	10^{-3} mm	10^{-3} mm	10^{-3} mm	Druck in Millimeter Quecksilber	Spannung in Millimeter Funkenstrecke	Expositionszeit Stunden
27	150					1,5
28	111	134	84	0,26—0,3	2,5—3	1,5
29	133					2,5
32	144					2,0

Die Zahlen in der ersten Kolonne der Tabelle bedeuten die Nummer der Platten. In der zweiten Kolonne stehen die mit einem Zeisskomparator ausgemessenen Strecken, auf welchen sich der Starkeffekt im Schlitz erstreckt, und zwar für jede Platte der Mittelwert aus drei Messungen. Die dritte Kolonne enthält den aus den vier angeführten Platten sich ergebenden Mittelwert für die genannte Strecke, die vierte den aus dem Vergrößerungsverhältnis errechneten wirklichen Wert. Die weiteren Kolonnen enthalten Angaben über Druck, Spannung und Expositionszeiten. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, beträgt die

[1]) Vgl. Fig. 3a das Spektrum in der Umgebung von H_γ.

Strecke, auf welcher der Starkeffekt im Schlitz auftritt, 0,084 mm. Die aus dem Dopplereffekt für dieselben Druck- und Spannungsverhältnisse berechnete Geschwindigheit der Kanalstrahlen betrug $4 \cdot 10^7$ cm/sec.

Demnach braucht ein leuchtendes Kanalstrahlteilchen zum Zurücklegen der Strecke 0,084 mm eine Zeit von der Größenordnung 10^{-10} sec.

Dieses experimentelle Ergebnis, daß sich der Starkeffekt in den feldfreien Raum nur auf eine solche Strecke fortsetzt, die von einem Kanalstrahlteilchen in der Zeit von 10^{-10} sec zurückgelegt wird, scheint nun tatsächlich dafür zu sprechen, daß die Leuchtdauer viel kürzer ist als 10^{-8} sec. Dies ergibt sich aus folgender Betrachtung. — Für die Lichtemission gilt die Bohrsche Gleichung

$$h\nu = W_a - W_e.$$

Durch diese Gleichung ist die Frequenz der emittierten Linien bestimmt. Sie hängt ausschließlich vom Zustande der Anfangs- und Endbahn ab.

Über die Art, wie das Energiequantum abgegeben wird, wie die Umwandlung in eine Wellenstrahlung vor sich geht und vor allem über den zeitlichen Verlauf des ganzen Prozesses sagt die Bohrsche Theorie nichts aus. Man könnte erstens [1]) annehmen, die Energieabgabe sei eine differentielle, d. h. das Elektron verläßt seine Anfangsbahn, beginnt sofort oder nach einer sehr kleinen Zeit (sehr klein im Verhältnis zur Dauer der Ausstrahlung) Energie abzugeben, die mit der entsprechenden Frequenz

$$\nu = \frac{W_a - W_e}{h}$$

ausgestrahlt wird. Die Energieabgabe dauert so lange, bis das Elektron seine Endbahn erreicht. In dem Moment beträgt die Summe der abgegebenen Energie gerade $h\nu$. Während die Frequenz für die ganze Strahlung dieselbe war, war die Intensität der emittierten Strahlung in jedem Moment proportional der in dem betreffenden Moment ausgestrahlten Energie. Auf diese Weise würde sich die Abnahme der Intensität durch einen analogen Vorgang erklären wie bei der klassischen Theorie durch die Dämpfung der Elektronenschwingungen.

Man kann aber auch annehmen, daß ein Elektron während des Überganges auf einmal das ganze $h\nu$ abgibt und dann an den Ausstrahlungsprozeß nicht weiter gebunden ist [2]). Das $h\nu$ wandelt sich dann in eine Wellenstrahlung von der durch die Bohrsche Gleichung gegebenen Frequenz um, die jeweilige Intensität der beobachteten Strahlung bestimmt

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. **66**, 237, 1921.

[2]) Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 324.

sich hauptsächlich aus der Anzahl der am Prozeß beteiligten Atome, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde. Diese Auffassung entspricht mehr dem Wesen der Quantentheorie als die erstere.

Mit dieser Frage hat sich Försterling in einer Arbeit aus dem Jahre 1922 auseinandergesetzt[1]). Försterling glaubt in den Ergebnissen der Starkschen Versuche über die Aufspaltung der Kanalstrahlenemission in einem elektrischen Felde einen Widerspruch gegen die Annahme einer rein integralen Koppelung zu sehen. Stark läßt dort Kanalstrahlen aus einer mit 1 mm weiten Kanälen versehenen Kathode in ein elektrisches Feld treten und beobachtet hier die Emission. Wäre nun die Annahme einer rein integralen Koppelung richtig, meint Försterling, so müßten die Atome, die in den Kanälen mit der Emission begonnen haben, dieselbe, also eine unzerlegte Linie, ins Feld mit hinüberbringen, d. h. Stark hätte bei seinen Versuchen bei allen Linien im Felde neben der dem Felde entsprechenden Frequenz auch die unzerlegten Linien mit beobachten müssen. Da dies aber nicht der Fall war, so folge daraus, daß die Strahlung mit dem Elektron gekoppelt ist und sich die Frequenz daher analog den Elektronenbahnen adiabatisch dem jeweiligen Feldzustand anpaßt. Försterling setzt dabei außer einer hinreichenden Leuchtdauer auch noch voraus, daß die Kanäle der Starkschen Kathode ganz feldfrei waren. Letztere Voraussetzung dürfte aber nicht erfüllt gewesen sein. Die Aufnahmen, die dieser Arbeit beigefügt sind, zeigen, daß noch bei einem Schlitz von 0,1 mm ein Durchgriff vorhanden ist. Wenn sich eine mehrfach durchlochte Kathode auch anders verhält wie ein einziger Schlitz, so dürfte dennoch bei den weiten Kanälen ein kleiner Durchgriff vorhanden gewesen sein, worauf auch der Linienverlauf in der Nähe der Starkschen Kathode hindeutet[2]). Daraus aber würde folgen, daß nur jene Atome, die in den tieferen Teilen der Kathodenkanäle mit der Emission beginnen, eine unzerlegte Linie emittieren. Daß diese die unzerlegten Linien nicht ins Feld hinüberbringen, dürfte gerade daran liegen, daß die Leuchtdauer viel kleiner ist, als sie Försterling voraussetzt. Wenn nämlich für die Frequenz einer emittierten Linie der Zustand der tatsächlichen stationären Anfangs- und Endbahn maßgebend sein soll, so ist eine Abänderung der Frequenz mitten im Strahlungsprozeß und insbesondere ihre Anpassung an den jeweiligen Feldzustand auch nicht durch die Annahme einer differentiellen Koppelung zu erklären. Durch diese Betrachtung wäre die Schwierigkeit, die

[1]) Försterling, ZS. f. Phys. **10**, 387, 1922.
[2]) Vgl. Fig. 1 bei J. Stark, Ann. d. Phys. **48**, 197, 1915.

Försterling bei der Annahme der integralen Koppelung sieht, behoben. Der Vorteil, der in dieser Arbeit beschriebenen Anordnung gegenüber der Starkschen — diese hat auch einem ganz anderen Zwecke gedient — besteht eben darin, daß hier jeder Durchgriff beseitigt ist und außerdem der Kanalstrahl auf seinem ganzen Wege: Feld—Grenze—feldfreier Raum, beobachtet werden kann.

Stellt man sich nun auf den Standpunkt der integralen Koppelung, so müßte bei unserer Versuchsanordnung ein Kanalstrahlteilchen, das in der Nähe der Kathode mit der Emission begonnen hat, also Starkeffekt zeigt, bei einer Leuchtdauer von $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ sec und bei einer Geschwindigkeit von $4 \cdot 10^{7}$ cm/sec den Starkeffekt auf etwa 1 cm in den feldfreien Schlitz mit hinübernehmen, wenn es ausleuchten kann. Bei den hier geschilderten Versuchen konnte leider wegen der zu lichtschwachen Optik nicht mit so geringem Druck gearbeitet werden, daß die hier in Betracht kommende freie Weglänge die Größenordnung von 1 cm gehabt hätte. Aber auch für den Druck von 0,26 bis 0,3 mm Hg, bei welchem unsere Versuche ausgeführt wurden, berechnet [1]) sich die freie Weglänge der Störung der Lichtemission noch zu 1,1 mm. (Die Spannung war, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, etwa 3 mm Funkenstrecke.) Bei einer Leuchtdauer von $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ sec müßte daher der Starkeffekt wenigstens auf der ganzen freien Weglänge auftreten, also auf etwa 1 mm im feldfreien Schlitz. Tatsächlich aber findet sich dort eine Aufspaltung nur auf einer Strecke von 0,084 mm, also auf nur $^1/_{10}$ der zur Verfügung stehenden freien Weglänge. Man muß also annehmen, daß die Leuchtdauer kürzer ist als $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ sec, und zwar könnte sie danach höchstens von der Größenordnung 10^{-9} sec sein.

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit wird darauf hingewiesen, daß es nur aus indirekten Versuchen möglich ist, zu entscheiden, ob der von W. Wien bestimmte Abklingungsfaktor als eine reziproke Leuchtdauer oder als reziproke Verweilzeit aufzufassen ist.

2. Es wird ein derartiger Versuch beschrieben, und zwar wird hier das Verhalten der Wasserstoff-Kanalstrahlen-Emission beim Übergang der Kanalstrahlen aus einem elektrischen Feld in einen feldfreien Raum als Kriterium verwendet.

[1]) Vgl. W. Wien, Ann. d. Phys. **76**, 109, 1925, und B. Dasannacharya, Ann. d. Phys. **77**, 616, 1925.

3. Die Resultate der hier beschriebenen Versuche scheinen dafür zu sprechen, daß die Leuchtdauer höchstens von der Größenordnung 10^{-10} sec ist.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. H. Rausch v. Traubenberg im physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag ausgeführt.

Es sei mir gestattet, dem Herrn Prof. Rausch v. Traubenberg für die Mühe und das große Interesse, das er stets meiner Arbeit entgegengebracht hat, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Prinzipielles zum Thermioneneffekt.

Von N. v. Raschevsky in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 9. Dezember 1925.)

Es wird untersucht, welche einzelnen Hypothesen den verschiedenen thermodynamischen Ableitungen der Elektronenemissionsformel zugrunde liegen, und es wird die Beziehung dieser verschiedenen Methoden zu einer allgemeinen und strengen, „idealen" Methode klargestellt. Im Anschluß dazu wird die Frage nach der Zahl der unabhängigen Variablen diskutiert und daraus die schon früher gezogenen Folgerungen über die Druckabhängigkeit des Thermioneneffekts bestätigt. Es wird ferner die Frage nach der Abhängigkeit der Konstanten der Emissionsformel von der chemischen Konstante der emittierenden Substanz untersucht, und dann noch die Frage nach der Möglichkeit von verschiedenen Gesetzmäßigkeiten bei verschiedenen Stoffen aufgeworfen.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung diskutiert W. Schottky[1]) in einer sehr allgemeinen Form die Frage nach der thermodynamischen und thermodynamisch-statistischen Behandlung des Thermioneneffekts. Dabei nimmt er auch auf zwei kürzlich vom Verfasser veröffentlichte Arbeiten[2]) Bezug, und widmet der zweiten von diesen einige kritische Bemerkungen.

Zweck vorliegender Arbeit ist, die Diskussion der von W. Schottky aufgeworfenen Fragen weiter zu verfolgen, und insbesondere klarzustellen, welche Hypothesen den üblichen Methoden der thermodynamischen Behandlung dieses Problems zugrunde liegen, und welche von diesen als beim heutigen Stande der Frage unentbehrlich erscheinen. Zugleich wird auch Stellung zu den erwähnten kritischen Bemerkungen Schottkys genommen.

Um Mißverständnisse wegen des Gebrauchs derselben Worte im verschiedenen Sinne, oder das umgekehrte, zu vermeiden, sei den folgenden Ausführungen eine Zusammenstellung der Bezeichnungen und der Terminologie vorausgeschickt.

Wir unterscheiden die auf verschiedene Phasen bezogenen Größen durch Indizes 1 (gasförmige Phase) und 2 (feste Phase).

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 645, 1925. Herr Schottky hat mir in freundlicher Weise das Manuskript dieser Arbeit vor dem Erscheinen zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

[2]) ZS. f. Phys. **32**, 747, 1925 (zitiert als l. c. I) und ebenda **33**, 606, 1925 (zitiert als l. c. II).

Es sei:

n_i^- die Gesamtmenge in Grammol aller (freien und gebundenen) Elektronen in der i-ten Phase.

n_i^+ die Gesamtmenge in Grammol aller (freien und gebundenen) Ionen.

$n_1^\times$ die Gesamtmenge in Grammol der neutralen Moleküle in der gasförmigen Phase.

T die absolute Temperatur.

p der Gesamtdruck.

U die innere Energie.

u die spezifische innere Energie.

S die Entropie.

$F = U - TS$ die freie Energie.

f die spezifische freie Energie.

$\Phi = S - \frac{U + pV}{T} = -\frac{F}{T} - \frac{pV}{T}$ die charakteristische Funktion.

c die spezifische Wärme bei konstantem Volumen.

v das spezifische Volumen.

V das Gesamtvolumen.

$M^+ M^-$ die Gesamtmenge in Grammol der Ionen bzw. Elektronen im ganzen System.

N die Avogadrosche Konstante.

e die Elektronenladung.

R die Gaskonstante auf Grammol bezogen.

$k = \frac{R}{N}$.

1. W. Schottky beschäftigt sich unter anderem auch mit einigen formalen Zusammenhängen zwischen der von ihm vorgeschlagenen Betrachtungsweise[1]) und derjenigen des Verfassers, welche in l. c. I. gebraucht wird. Während letzterer die spezifische Wärme der inneren Elektronen für die Gestalt des Emissionsgesetzes als maßgebend ansieht, findet W. Schottky, daß, genau gesprochen, es sich hier nicht um die spezifische Wärme, sondern um die Temperaturunabhängigkeit der freien Energie des „Elektronenkörpers" handelt[2]). (Wegen der ausdrücklich betonten Vernachlässigung der Rolle der positiven Ionen liegt allen Betrachtungen in l. c. I eben der von Schottky eingeführte „Elektronen-

[1]) l. c. Auch d. Phys. (4) **62**, 113, 1920.

[2]) Es ist bei Schottky der Temperaturverlauf von $[\mu]$ (l. c. S. 651, Formel 9) für die Gestalt der $i - T$-Kurve maßgebend.

körper" zugrunde.) Obwohl W. Schottky den Grund dieser Verschiedenheit ziemlich eingehend diskutiert hat, scheint es nicht überflüssig, der Klarheit wegen, darauf hinzuweisen, daß der Unterschied sich in folgender sehr kurzen Weise formulieren läßt.

Bei der gewöhnlichen Ableitung der Dampfdruckformel geht man von der Gleichung

$$(u_1 - u_2) + p(v_1 - v_2) = T(v_1 - v_2)\frac{dp}{dT} \quad [1] \qquad (1)$$

aus. Indem man v_2 gegen v_1 vernachlässigt, für v_1 den Ausdruck $\frac{R}{m}\frac{T}{p}$ einführt,

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= c_v T + \text{const}, \\ u_2 &= c_2 T = \text{const} \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

setzt und integriert, erhält man

$$p = a\, e^{-\frac{b}{T}}\, T^{\frac{m}{R}(c_v - c_2)}. \qquad (3)$$

Es ist also die spezifische Wärme c_2 der festen Phase für die p, T-Kurve maßgebend.

Nun kann man aber von der Gleichung [2])

$$f_2 - f_1 = p(v_1 - v_2), \qquad (4)$$

aus welcher (1) streng folgt, ausgehen. Setzt man wieder $v_2 = 0$ und $pv_1 = RT/m$ und nimmt für f_1 den für ideale Gase gültigen Ausdruck

$$f_1 = T(c_v - a - c_v \log T) - \frac{RT}{m}\log v + b \quad [3]), \qquad (5)$$

in welchem man wiederum v durch RT/mp ersetzt, so folgt

$$p = \text{const}\; e^{-\frac{(b - f_2)m}{RT}}\, T^{\frac{m c_v}{R} + 1} \qquad (6)$$

Es ist hier also die Temperaturabhängigkeit von f_2 für den Verlauf der pT-Kurve maßgebend.

Einen grundsätzlichen Unterschied gibt es zwischen den beiden Betrachtungsweisen nicht. Die zweite, welche ein Analogon zu Schottkys Behandlung des Thermioneneffekts darstellt, ist insofern allgemeiner, als

---

[1]) M. Planck, Thermodynamik, 5. Aufl., S. 149 (die Bezeichnung sei hier dieselbe wie bei Planck).

[2]) Planck, l. c. S. 148.

[3]) Planck, l. c. S. 117.

durch die Angabe von f auch c_v vollständig gegeben ist, während das Umgekehrte nicht zutrifft.

2. Soweit wir also unsere Betrachtungen auf den Fall des „Elektronenkörpers" beschränken, welcher Fall nur als ziemlich grobe Annäherung an die Wirklichkeit anzusehen ist, ist der Unterschied zwischen den Betrachtungen W. Schottkys und denen des Verfassers mehr ein formaler.

Die Sache ändert sich jedoch, wenn wir auch die Rolle der Atomionen mit berücksichtigen wollen in der Weise, wie es in l. c. II geschieht, indem wir also das gesamte System als aus zwei Phasen und zwei Komponenten (Ionen-Elektronen) bestehend ansehen. Wir gehen jetzt daran, den physikalischen Inhalt des vorhandenen Unterschieds klarzustellen.

Zuerst aber seien einige Bemerkungen zu Schottkys Stellungnahme zu l. c. II gemacht.

Unter anderem schreibt Schottky[1]), daß, in dem bei uns vorhandenen Falle, wegen der Gleichheit der Gesamtzahl der Ionen und Elektronen tatsächlich nur eine unabhängige Komponente vorliegt. Das System sei monovariant, und es soll keine Druckabhängigkeit stattfinden können.

Darin kann Verfasser W. Schottky nicht zustimmen. Wie a. a. O.[2]) betont war, ist in einer Phase die Menge der einen Komponente (Elektronen) nicht durch die Menge der anderen (Ionen) mit bestimmt was als charakteristisches Merkmal der Unabhängigkeit der Bestandteile aufzufassen ist[3]). Das Nichtgleichsetzen der beiden Gesamtmengen würde an der Sache nichts ändern und nur etwas die Rechnungen komplizieren. Um die Sachlage klarzumachen, sei eine Analogie gebraucht. Eine Mischung von Wasser und Alkohol im Gleichgewicht mit ihrem Dampf betrachtet bleibt ja auch dann divariant, wenn genau ein Grammol Wasser mit einem Grammol Alkohol gemischt ist.

Es ist natürlich folgendes zu bemerken. Die innere Beschaffenheit der Phasen in einem divarianten System ist nur durch Temperatur und Druck bestimmt, nicht durch die Gesamtmassen der Phasen[4]). Es sind also in unserem Falle die Verhältnisse

$$n_1^-/n_1^+ \qquad \text{und} \qquad n_2^-/n_2^+$$

---

[1]) l. c. S. 672.
[2]) l. c. II, S. 607.
[3]) M. Planck, l. c. S. 179, 198.
[4]) Vgl. Planck, l. c. S. 183—185.

durch T und p vollständig bestimmt. Die Mengen der Komponenten in jeder Phase, also n_1^+, n_1^-, n_2^+, n_2^-, sind aber jede eine Funktion von T, p und den Gesamtmengen M^+ und M^-. Es ist also

$$n_1^- = f(p, T, M^+, M^-).$$

Von vornherein kann man den Fall vielleicht auch nicht ausschließen, daß diese Funktion von solcher Art ist, daß sie für $M^+ = M^-$ von p unabhängig wird. [Es gehe z. B. p in die Kombination $(M^+ - M^-)p$ ein.] Es wird dann jedenfalls n_1^+ von p abhängen. Jedoch wird dies nur in ganz speziellen Fällen vorkommen können, und es scheint kein Grund vorzuliegen, um dies bei dem Thermioneneffekt zu erwarten. Allgemein muß also die Druckabhängigkeit auch bei $M^+ = M^-$ bestehen. Daß dieser Druckeinfluß verschwindend klein sein kann, ist wohl zuzugeben. Seine Größe wird allerdings von den Annahmen abhängen, welche wir über die charakteristische Funktion bzw. die freie Energie der festen Phase machen.

[Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen hat sich aus einer brieflichen Diskussion mit Herrn W. Schottky herausgestellt, daß die oben besprochene Kontroverse bezüglich des Druckeinflusses auf einem Mißverständnis der Ausdrucksweise Schottkys meinerseits beruht. W. Schottky meinte das Gleichsetzen der Elektronen- und Ionenzahl in der festen Phase ($n_2^+ = n_2^-$; l. c. II, S. 610, Formel 27). Solch ein Gleichsetzen eliminiert natürlich den Druckeinfluß, wenn es als allgemeine Annahme gemacht wird. Jedoch ist dies in l. c. II nicht der Fall, da Formel (27) nur als Rechenannäherung gebraucht wird. Wie diese Annäherung sich auf den Druckeinfluß im einzelnen äußert, und wie sie gestattet, ohne die Gestalt von Φ_2 zu kennen, die Größenordnung dieses Einflusses abzuschätzen, wird in einer in dieser Zeitschrift demnächst erscheinenden Arbeit dargelegt.]

Die Ausdrucksweise Schottkys[1]), daß in dem betrachteten Falle überhaupt kein statischer Druck vorhanden ist, bedurfte eigentlich, um Mißverständnisse zu vermeiden, einer etwas genaueren Präzisierung. Insofern wir von einem Elektronengas sprechen (es braucht dabei gar nicht ideal zu sein) und, wie wir es tun, es in ein begrenztes Volumen eingeschlossen denken, ist prinzipiell immer ein statischer Druck vorhanden, dessen Größe natürlich, wie leicht abzuschätzen ist, sehr klein ist. Anders liegen die Verhältnisse bei einer Betrachtung von M. v. Laue[2]),

[1]) Schottky, l. c. S. 671.

[2]) Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **15**, 205, 1918.

welcher den Fall eines räumlich unendlichen Systems im ganz leeren Raume betrachtet. Da gibt es, wie er bemerkt, keinen Druck, jedoch ist auch die Behandlungsweise keine rein thermodynamische mehr.

Insofern wir aber die thermodynamische Phasenregel unseren Betrachtungen zugrunde legen, setzen wir immer die räumliche Begrenztheit des betrachteten Systems voraus.

Was die Zweifel anbetrifft, welche W. Schottky gegen die von uns in l. c. II angenommene Form für die charakteristische Funktion der festen Phase erhebt[1]), so sehen wir diese als ganz berechtigt an. Der Ausdruck (10) l. c. II wurde von uns aus Mangel an etwas Besserem nur probeweise eingeführt, wie übrigens auch dort betont wurde.

3. Als eigentliches Ergebnis von l. c. II betrachten wir erstens die allgemeine thermodynamische Behandlung des Thermioneneffekts als eines divarianten Systems; und zweitens, daß in die Endformel für den Thermionenstrom nicht nur die chemische Konstante des Elektrons, sondern auch die des entsprechenden Ions bzw. Moleküls eingehen muß.

Es soll nun gezeigt werden, daß dieses Ergebnis von den in l. c. II gemachten speziellen Annahmen ganz unabhängig ist, und zugleich soll die oben gemachte Behauptung erhärtet werden, daß die von Schottky benutzte Behandlungsweise des Problems sich von der unserigen nicht nur formal unterscheidet, sondern daß der Unterschied in gewissen Punkten auf etwas verschiedenen physikalischen Voraussetzungen beruht.

Bei gewöhnlichen thermodynamischen Betrachtungen von Gleichgewichten eines aus mehreren Phasen bestehenden Systems wird die Frage dadurch vereinfacht, daß die thermodynamischen Funktionen U, S, F und Φ des Systems sich additiv aus denen der verschiedenen Phasen zusammensetzen. Bei dem Thermioneneffekt ist dies wegen der starken elektrostatischen Wirkungen nicht mehr der Fall. Schottky, welcher diese Frage eingehend diskutiert, kommt zum Schluß, daß die nicht additiven Glieder der thermodynamischen Funktionen ganz belanglos sind[2]). Doch wollen wir hier von ganz strengen und allgemeinen Betrachtungen ausgehen, um dann die nötigen Vernachlässigungen schrittweise zu verfolgen und sie so besser zu übersehen.

Nun werden wir aber von vornherein gezwungen sein, eine Vernachlässigung zu machen, welche, soweit mir bekannt ist, allen bisher gemachten rein thermodynamischen Ableitungen der Emissions-

[1]) Schottky, l. c. S. 671.
[2]) l. c. S. 654.

formel zugrunde liegt. Wie auch in der gewöhnlichen Thermodynamik bei der Behandlung der Mehrphasensysteme, machen wir die Annahme, daß jede einzelne Phase physikalisch homogen ist. Tatsächlich trifft diese Voraussetzung beim Thermionenneffekt, wie insbesondere die eingehenden Untersuchungen von M. v. Laue zeigen[1]), nicht zu. Die Elektronenkonzentration ist noch eine Funktion des Abstandes von der Kathode.

Wollten wir diese Tatsache mit berücksichtigen und dann das Problem streng thermodynamisch behandeln, so würde zu beachten sein, daß diejenige thermodynamische Funktion, deren Extremum gesucht wird, jetzt nicht von unbekannten Größen (Konzentrationen), sondern von unbestimmten Funktionen (Abhängigkeit der Konzentrationen von den räumlichen Koordinaten) abhängig wird. Es wäre dann sowohl die Gestalt dieser unbestimmten Funktionen wie auch die Werte der in ihnen enthaltenen Parameter so zu bestimmen, daß die betrachtete thermodynamische Funktion (z. B. Φ) ein Extremum hat. Dabei würden noch die Nebenbedingungen, welche die Gesamtmenge der betreffenden Komponente festlegen, durch Gleichungen von der Art

$$M^- = \int_{V_1} n_1^-(x_1, y_1, z_1)\, dx_1\, dy_1\, dz_1 + \int_{V_2} n_2^-(x_2, y_2, z_2)\, dx_2\, dy_2\, dz_2$$

gegeben. Das Problem würde von den geometrischen Dimensionen und der Gestalt der Begrenzung des Systems abhängen, und kaum allgemein zu lösen sein.

Auf natürlich mögliche Näherungsmethoden zur Lösung solch eines Problems gehen wir hier nicht ein. Wir setzen also eine physikalische Homogenität aller Phasen voraus.

Bestimmen wir nun das Gleichgewicht solch eines Systems durch das Aufsuchen des Maximums der charakterischen Funktion, so erhalten wir folgendes.

Die charakteristische Funktion des gesamten Systems ist ganz allgemein von den acht Größen n_1^+, n_1^-, n_2^+, n_2^-, V_1, V_2, p, T abhängig, wo V_1 und V_2 die Volumina der entsprechenden Phasen sind. Da nun aber V_1 sowie V_2 durch p, T und n_1^+, n_1^- (bzw. n_2^+, n_2^-) vollständig bestimmt sind, so ist Φ Funktion von sechs Größen:

$$\Phi = \Phi(n_1^+, n_1^-, n_2^+, n_2^-, p, T), \tag{7}$$

von welchen p und T vorgeschrieben sind. Für die Bedingung des Extremums $\delta\Phi = 0$ haben wir

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n_1^+}\delta n_1^+ + \frac{\partial\Phi}{\partial n_1^-}\delta n_1^- + \frac{\partial\Phi}{\partial n_2^+}\delta n_2^+ + \frac{\partial\Phi}{\partial n_2^-}\delta n_2^- = 0, \tag{8}$$

[1]) l. c.

was, wegen der Konstanz der Gesamtmengen, M^+ und M^-, und also wegen

$$\delta n_1^+ + \delta n_2^+ = 0, \quad \delta n_1^- + \delta n_2^- = 0 \tag{9}$$

auf

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial n_1^+} &= \frac{\partial \Phi}{\partial n_2^+}, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial n_1^-} &= \frac{\partial \Phi}{\partial n_2^-} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

führt.

Zusammen mit den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} n_1^+ + n_2^+ &= M^+, \\ n_1^- + n_2^- &= M^- \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

haben wir also insgesamt vier Gleichungen für die Bestimmung von n_1^+, n_1^-, n_2^+, n_2^- als Funktionen der vorgeschriebenen p, T, M^+ und M^-.

Die Gleichungen (10) gelten, falls alle Phasen homogen sind, ganz streng und allgemein.

Vernachlässigen wir jetzt die nicht additiven Glieder in Φ, setzen also

$$\Phi = \Phi_1(n_1^+, n_1^-) + \Phi_2(n_2^+, n_2^-), \tag{12}$$

so gehen die Gleichungen (10) in die üblichen, in der Thermodynamik benutzten über[1]), nämlich in

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_1}{\partial n_1^-} &= \frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2^-}, \\ \frac{\partial \Phi_1}{\partial n_1^+} &= \frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2^+}; \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$$\left.\begin{aligned} n_1^- + n_2^- &= M^-, \\ n_1^+ + n_2^+ &= M^+. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Da Druck und Temperatur nicht mit variiert werden, so kann man (7) wegen der Relation

$$\Phi = -\frac{F}{T} - \frac{pV}{T} \tag{15}$$

auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial n_1^-} &= \frac{\partial F_2}{\partial n_2^-}, \\ \frac{\partial F_1}{\partial n_1^+} &= \frac{\partial F_2}{\partial n_2^+}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Wir haben also wieder vier Gleichungen mit vier Unbekannten, n_1^+, n_1^-, n_2^+, n_2^-, und diese lassen sich also durch die bekannten und vorgeschriebenen Größen M^+, M^-, p und T ausdrücken.

Ob dabei $M^+ = M^-$ oder $M^+ = M^-$ ist, ist allgemein gleichgültig.

---

[1]) M. Planck, l. c. S. 183.

Da Gleichung (13) bzw. (16) überhaupt nur von der inneren Beschaffenheit der Phasen, also außer von p und T nur noch von n_1^+/n_1^- und n_2^+/n_2^- abhängen, so sind diese zwei Verhältnisse durch die zwei Gleichungen als Funktionen von T und p ganz unabhängig von M^+ und M^- bestimmt.

Nun sind aber F_1 und F_2 homogene Funktionen ersten Grades von n^+ sowie von n^-. Nimmt man an, daß F_1 und F_2 von den Mengen der positiven Ionen unabhängig sind, mit anderen Worten, vernachlässigt man diese Abhängigkeit, so fällt die zweite Gleichung (16) fort. Dies läuft darauf hinaus, die explicite Rolle der positiven Ionen zu vernachlässigen, und also nur eine Komponente (Elektronen) zu betrachten. Dann wird natürlich das ganze System monovariant, und es ist keine Druckabhängigkeit mehr vorhanden.

Da weiter F_1 und F_2 noch die Energiekonstanten als additive Glieder enthalten[1]), in welchen wir hier auch alle Wirkungen der „Fernkräfte" mit inbegriffen denken, so kann man im Falle der obenerwähnten Vernachlässigung setzen:

$$F_1 = F_1^* + n_1^- Ne\varphi_1, \qquad F_2 = F_2^* + n_2^- Ne\varphi_2, \tag{17}$$

wo φ_1 und φ_2 die elektrostatischen Potentiale, von einem gemeinsamen entsprechend gewählten „Anfangsniveau" gerechnet, bedeuten[2]).

Dann wird aus der ersten Gleichung (10)

$$\frac{\partial F_1^*}{\partial n_1^-} - \frac{\partial F_2^*}{\partial n_2^-} = Ne(\varphi_2 - \varphi_1). \tag{18}$$

Dabei sei noch bemerkt, daß $(\varphi_2 - \varphi_1)$, worin auch der Einfluß der „elektrischen Doppelschicht" mit einbegriffen ist, wie W. Schottky betont, noch von der Temperatur abhängen muß. Dies bedeutet natürlich eine Temperaturabhängigkeit von φ_1 oder φ_2 oder beider zusammen. In l. c. II sind die Glieder mit φ_1 bzw. φ_2 unserer Formeln (11) als in den Konstanten b_i $(i = 1)$ der Glieder (4) und (6) l. c. II mit einbegriffen angenommen. Es muß daher eine Korrektion an Schottkys Bemerkung[3]), daß wir dort die Potentialdifferenz nicht berücksichtigen, angebracht werden. Was in l. c. II vernachlässigt wird, ist nicht die Potentialdifferenz oder elektrostatische Wirkung, sondern deren Temperaturabhängigkeit.

---

[1]) M. Planck l. c. S. 123.

[2]) Wegen der vorausgesetzten Homogenität der Phase können wir von dem Potential schlechthin reden. Tatsächlich sind es „Mittelwerte" des Potentials von der betreffenden Phase.

[3]) l. c. S. 671.

Gleichung (18) ist nun gemäß der Definition der von Schottky gebrauchten Größen μ und μ_d mit seiner Gleichung (5) identisch.

Wir ziehen also den Schluß, daß die von Schottky vorgeschlagene Behandlung des Problems aus der allgemeinen thermodynamischen, auf Gleichungen (10) und (11) fußenden dadurch entsteht, daß in diesen erstens die nicht additiven Glieder von F und zweitens die Abhängigkeit der freien Energie von der Ionenmenge vernachlässigt wird, während wir in l. c. II nur die Nichtadditivität vernachlässigten.

Wir möchten nicht versäumen, ausdrücklich zu betonen, daß diese Überlegungen nicht als Kritik der Arbeiten Schottkys aufgefaßt sein sollen. Daß die gemachten Vernachlässigungen praktisch ganz bedeutungslos sein können, geben wir gerne zu. Es handelt sich vielmehr um die Klarheit bei der prinzipiellen Frage nach der möglichst strengen rein theoretischen Behandlung des Problems.

Es ist offenbar zuzugeben, daß, insofern auch schon bei der Aufstellung von (13) eine Vernachlässigung gemacht wird, jedenfalls keine Rede von einer praktischen Bevorzugung der einen oder der anderen Methode sein kann, wenn man annimmt, daß beide Vernachlässigungen von derselben Größenordnung sind.

Daß aber prinzipiell eine Abhängigkeit von der Ionenkonzentration, sogar bei der Beschränkung auf additive Glieder, berücksichtigt werden muß, läßt sich in folgender Weise nachweisen.

Wir fassen zuerst F_2 ins Auge. Es gilt allgemein

$$F_2 = -kT \log \int \cdots \int e^{-\frac{\sum_{n=1}^{n=n_2^-} E_n^- + \sum_{n=1}^{n=n_2^+} E_n^+}{kT}} dq_n \cdots dp_n \qquad (19)$$

wobei E_n^- und E_n^+ die Energie der in der festen Phase vorhandenen Ionen bzw. Elektronen bedeuten. Der Ausdruck (9) ist aber in doppelter Weise von n_1^- und n_1^+ abhängig. Erstens werden bei der Veränderung von n_1^- bzw. n_1^+ die Summationsbereiche verändert. Zweitens werden durch Veränderung von n_1^- und n_1^+ auch E_n^- und E_n^+ verändert. Dabei ist zu beachten, daß eine Veränderung von n_1^- nicht nur eine Veränderung von E_n^-, sondern auch von E_n^+ hervorruft, und letzteres vielleicht in viel stärkerem Maße. Denken wir uns im festen Körper die Elektronen an die induviduellen Atome gebunden, so wird der Schwingungszustand eines Atoms im Raumgitter durch Wegnehmen eines Elektrons sehr beträchtlich geändert, wegen der Änderung der auf das Atom als Ganzes wirkenden Kraft. Daher entsteht aber auch eine Veränderung von E_n^+.

Sind die Elektronen in ein „Elektronengitter“ eingebaut, so ist deren Einfluß auf die Schwingungen der Atomionen kleiner, jedoch bleibt es bestehen.

Daher ist zu betonen, daß F_2 in zwei Summanden, von denen jeder nur von n_2^- bzw. n_2^+ abhängt, nicht zerlegt werden kann.

Es fragt sich natürlich, ob diese Veränderungen sich nicht gegenseitig aufheben. A priori läßt sich der Fall nicht ausschließen. Jedoch gibt es keinen Grund, dies anzunehmen, und solch ein Aufheben ist vom Standpunkte unserer Kenntnis über den Aufbau der Materie überhaupt sehr unwahrscheinlich.

Für F_1 gelten ähnliche Überlegungen. Faßt man die gasförmige Phase als ideales Gas auf, was wir in l. c. II gemacht haben, wovon wir aber hier, um die Allgemeinheit nicht einzuschränken, absehen [1]), und nehmen wir an, daß das Molekül nur ein Elektron verlieren kann, daß es also nur einwertige positive Ionen bildet, so folgt die Behauptung unmittelbar aus der thermodynamischen Darstellung der freien Energie eines Gasgemisches.

In den so erhaltenen Ausdruck geht nun auch die chemische Konstante des Ions bzw. Moleküls (wegen der praktischen Gleichheit der Massen sind diese zwei Größen gleich) ein. Sie wird also auch die Endformel für den Thermionenstrom beeinflussen.

Aber auch wenn wir die Voraussetzung des idealen Gaszustandes nicht machen, wird dieses Resultat doch bestehen. Denn es geht in den Ausdruck E_n^+ in (19) die Masse des Ions ein. Diese aber ist mit der chemischen Konstante vermittelst lauter universeller Konstanten verknüpft. Ob wir sagen, daß in die Endformel die Masse des Ions eingeht oder deren chemische Konstante, ist ja eigentlich nur eine Verschiedenheit der Ausdrucksweise.

Mit anderen Worten, vernachlässigt man sogar die explizite Rolle der Atomionen und betrachtet das System als aus einer Komponente bestehend, so wird man doch den Atomionen implizite Rechnung tragen müssen. Denn in den Ausdruck, welcher die Änderung der freien Energie eines Leiters bei Verlust von dn Mol Elektronen angibt (Schottkys μ), wird die Masse des Ions eintreten. Eben weil die Entziehung von Elektronen aus dem Kristall die Schwingungen der Atomionen, wie oben bemerkt, verändert, letztere aber von der Ionenmasse abhängen.

[1]) Vgl. dazu M. v. Laue, Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik **15**, 205, 257, 301, 1918. Ann. d. Phys. **58**, 695, 1919 und die nachfolgende Diskussion zwischen M. v. Laue und W. Schottky in Phys. ZS. **20**, 45, 202 u. 220, 1919.

Zu all dem in der vorliegenden Abhandlung Gesagten sei noch besonders ausdrücklich betont, daß es sich bei diesen Betrachtungen ausschließlich um Gleichgewichtszustände handelt. Von Thermionenströmen war keine Rede. Die Diskussion des Zusammenhanges zwischen letzteren und der Elektronenkonzentration im Gleichgewichtszustande würde noch vielmehr andere Fragen aufrollen.

4. Zum Schluß möchten wir noch folgende allgemeinen Betrachtungen ausführen.

W. Schottky beschäftigt sich mit der Frage, welches eigentlich das richtige Emissionsgesetz ist; eine Frage, welche unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gesetze der idealen Gase für die dampfförmige Phase mit folgender äquivalent ist: welches ist der richtige Ausdruck für F_2?

Diese Fragestellung möchten wir folgendermaßen ergänzen: „Gibt es tatsächlich nur einen einzigen richtigen Ausdruck für F_2 und daher nur ein richtiges Emissionsgesetz?"

Gibt man zu, daß bei homöopolaren Kristallen der chemischen Elemente die Elektronen anders gebunden sind als bei den heteropolaren Verbindungen, so ist natürlich die Frage zu verneinen, und es sind verschiedene Gesetze in verschiedenen Fällen anzunehmen.

Damit in Verbindung konnte man die schönen Untersuchungen von O. W. Richardson[1]) über die Mehrwertigkeit der „Austrittsarbeit" setzen. Diese Mehrwertigkeit muß ja in engstem Zusammenhang mit der Atomkonstitution stehen.

Was solch einer Fragestellung noch nahe liegt, ist die Tatsache, daß ein und dieselbe Substanz ganz anders emittiert, je nachdem sie in der Form einer kompakten Masse oder eines sehr dünnen Films gebraucht wird. Nimmt man die von K. Kingdon[2]) angegebenen Werte der Konstante für den Caesiumfilm, nämlich

$$A = 0{,}003\ \text{Amp./Grad}^2\,\text{cm}^2 \quad \text{und} \quad b = 0{,}8 \cdot 10^4\ \text{Grad},$$

und extrapoliert vermittelst der Richardson-Dushmanschen Formel die von Kingdon beobachteten Stromwerte auf Zimmertemperatur, so müßten sich noch Ströme von der Größenordnung 10^{-8} Amp./cm² ergeben.

---

[1]) Proc. Phys. Soc. London **36**, 383, 1924; Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 377, 1925.
[2]) Phys. Rev. **24**, 510, 1924.

Verf. hat Versuche mit einer dicken Schicht von Caesium angestellt, welches sich in einem Glasgefäß in sehr gutem Vakuum befand. Im Temperaturbereich von 25 bis 60° C ist die Emission jedenfalls kleiner als

$$10^{-12}\ \text{Amp./cm}^2$$

gefunden worden.

Gleichzeitig und unabhängig davon veröffentlichte K. Kingdon[1]) ähnliche Versuche, wobei er das Temperaturintervall bis auf 400° C erweiterte. Das Resultat ist dasselbe: die Emission des metallischen Caesiums ist verschwindend klein im Vergleich mit der Emission des Caesiumfilms.

Dasselbe ist auch an Thorium in unserem Laboratorium beobachtet worden. Nahe bis an den Schmelzpunkt durchgeglühter Thoriumdraht zeigt doch eine viel kleinere Emission als thoriiertes Wolfram. Hier kann jedenfalls der Zweifel erhoben werden, ob das metallische Thorium durch Glühen ganz desoxydiert werden kann, da ja das mögliche Temperaturgebiet kleiner ist als bei mit Thorium imprägniertem Wolfram.

Was aber noch bemerkenswerter erscheint, ist die Tatsache, daß in diesen Fällen die A-Konstante viel zu klein ausfällt. (Beim Caesiumfilm 0,003 anstatt 60!) Dasselbe gilt ja auch für Oxyde, bei welchen es sich keineswegs mehr um eine „einatomige" Schicht handelt, was bei Caesium und Thorium nach I. Langmuir der Fall sein soll.

Ein Versuch von S. Dushman[2]), die Unterschreitung dadurch zu erklären, daß die Entropie eines Films beim absoluten Nullpunkt nicht gleich Null sei, läuft schon eigentlich implizite darauf hinaus, anzunehmen, daß der Temperaturverlauf thermodynamischer Funktionen in diesen Fällen von dem der einfachen Körper verschieden ist. Es scheint kaum ein Grund für die Beschränkung dieser Annahme nur auf Filme vorzuliegen. Insbesondere mit Rücksicht auf die schon erwähnte Tatsache, daß wir bei Oxyden keineswegs von einer „sehr dünnen" Schicht reden können.

Zusammenfassung.

1. Im Anschluß an die neuerdings erschienenen Arbeiten von W. Schottky und dem Verfasser wird das gegenseitige Verhältnis der von beiden Autoren benutzten Behandlungsweisen des Thermioneneffekts untersucht. Es stellt sich heraus, daß, sofern man sich auf die Betrachtung des „Elektronenkörpers" beschränkt, beide Methoden nur formell verschieden sind.

[1]) Phys. Rev. (2) **25**, 892, 1925.
[2]) Ebenda **23**, 156, 1924.

2. Beim Übergang zur Berücksichtigung der Rolle der positiven Ionen wird der Unterschied größer. Es wird untersucht, wie beide Methoden mit einer ganz strengen thermodynamischen zusammenhängen, und welche Vernachlässigungen dabei gemacht werden. Es stellt sich heraus, daß den beiden Methoden die Vernachlässigung der Inhomogenität der einzelnen Phasen und der Nichtaddivität der thermodynamischen Funktionen für verschiedene Phasen gemeinsam ist. Dazu tritt noch bei Schottky die Vernachlässigung der expliziten Abhängigkeit der freien Energie von der Ionenmenge.

3. Eine allgemeinere Methode, welche auf der Anwendung der Phasenregel auf den Thermioneneffekt beruht, wird im Anschluß an eine frühere Arbeit des Verfasser dazu benutzt, zu zeigen, daß die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate, nämlich die Druckabhängigkeit des Thermioneneffekts, und das Hinzutreten der chemischen Konstante des emittierenden Stoffes, von den dort gemachten speziellen Annahmen ganz unabhängig sind.

4. Es wird die Frage aufgeworfen und diskutiert, ob für verschiedene Substanzen das Emissionsgesetz nicht verschieden sein könnte.

East Pittsburgh, Pa., Research Department, Westinghouse Electric and Manufacturing Co., November 1925.

Nachtrag bei der Korrektur. Herr W. Schottky machte mich brieflich in freundlichster Weise auf folgende Punkte aufmerksam:

1. In seiner μ-Thermodynamik braucht man die Homogenität der Phasen nicht vorauszusetzen. Denn man teile die Makrophasen in so kleine Teilgebiete, daß sie als homogen angesehen werden können, und es gilt für den Übergang von Elektronen zwischen zwei beliebigen Gebieten Gleichung (18). Die aus (18) folgende Konstanz von $\mu - Ne\varphi$ für den ganzen Raum gestattet, zusammen mit der Poissonschen Gleichung, die Berechnung der Elektronenverteilung im Dampfraum.

Dazu möchten wir bemerken, daß diese Behauptung keineswegs im Widerspruch mit unseren Ausführungen steht. Der scheinbar vorhandene Widerspruch liegt offenbar in der nicht genügend hervorgehobenen Tatsache, daß wir uns auf die rein thermodynamische Betrachtungsweise beschränken, welche Ausdrucksweise nun hier präzisiert werden soll.

Unter rein thermodynamischer Behandlung verstehen wir eine solche, welche letzten Endes auf die Extremumaufgabe für eine der thermodynamischen Funktionen explizite zurückgreift. Für solch eine Behandlung gilt alles auf S. 911 Gesagte. Das Heranziehen der Poissonschen Gleichung führt aber das ganze Problem auf ein elektrostatisches

zurück, und dies geht über den Rahmen der reinen Thermodynamik hinaus. Physikalisch sind natürlich die beiden Methoden identisch, und müssen zu gleichen Ergebnissen führen. Daraus konnte man sogar vermuten, daß die sich aus der elektrostatichen Betrachtung ergebende Differentialgleichung mit derjenigen der auf S. 911 erwähnten Variationsprobleme identisch ist. Solange dies aber direkt nicht nachgewiesen ist, erachten wir es der Klarheit wegen für zweckmäßig, uns an die vorgeschlagene Terminologie zu halten.

Gleichung (18) auf zwei unendlich nahe zur Oberfläche der festen Phase liegende Gebiete angewendet (ein inneres und ein äußeres), ergibt die Elektronenkonzentration an der Grenzschicht und, vermittelst der bekannten Formel, daraus den Sättigungsstrom. Für die Berechnung des letzteren genügt die μ-Thermodynamik allein, und es ist nicht nötig, die Homogenität der Phasen vorauszusetzen. Für die Betrachtung des Systems als Ganzes muß dies aber geschehen, wenn man den rein thermodynamischen Boden nicht verlassen will.

2. Durch Absonderung des Gliedes $n^- Ne\varphi$ aus der freien Energie sei auch der Nichtadditivität Rechnung getragen, da der zurückbleibende Bestandteil F^x sicher additiv ist. Dies ist ganz richtig, insofern wir uns wieder auf die Betrachtung zweier sehr kleinen Gebiete auf den beiden Seiten der Metalloberfläche beschränken. Denn da ist φ stets durch für das betrachtete Gebiet „äußere" Kräfte hervorgerufen, ist also von der inneren Beschaffenheit der Gebiete unabhängig. Bei der Betrachtung des Systems als Ganzes ist aber

$$\varphi_1 = \varphi_1 (n_1^+, n_1^-, n_2^+, n_2^-)$$

und von der Beschaffenheit der beiden Phasen abhängig. Man müßte darum, um der Nichtadditivität Rechnung zu tragen, entweder auf die allgemeine Gleichung (10) zurückgreifen, oder ein der reinen Thermodynamik fremdes Element in die Behandlungsweise hineinführen.

Es sei noch einmal hervorgehoben, daß es sich hier keineswegs um eine Verteidigung der rein thermodyamischen Behandlung handelt, sondern nur um eine Klärung der Methodologie. Die Vorzüge der Schottkyschen Methode bei Behandlung der nicht homogenen Systeme sind mir vollständig klar.

Es sei noch bemerkt, daß Herr Schottky mich darauf aufmerksam machte, daß er auch schon in seiner Notiz von 1919 (Verh. d. Deutschen Phys. Ges.) die Möglichkeit der Berücksichtigung der zweiten Gleichung (16) erwähnte.

22. Januar 1926.

Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen Medien.

Von S. J. Wawilow und W. L. Lewschin in Moskau.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1925.)

1. Zwei neue Posphoroskope zur Untersuchung der Phosphoreszenz von sehr kurzer Dauer (10^{-6} bis 10^{-4} sec) sind beschrieben. — 2. Die Beobachtungen mit diesen Anordnungen machen es wahrscheinlich, daß Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und sehr zähen flüssigen Lösungen zwei wesentlich verschiedenen Vorgängen entsprechen, zwischen welchen es keinen stetigen Übergang gibt, obwohl die optischen Eigenschaften (Spektrum, Polarisation) zusammenfallen können. — 3. Keine Fluoreszenz und nur Phosphoreszenz allein zeigte sich im Uranglase. Das Leuchten des Uranglases und Uranylnitrats im Kristall beginnt etwas später, als das erregende Funkenlicht aufhört und zeigt ein Maximum. — 4. Eine Methode wird erörtert und nachgeprüft, die kleinen Zeiten des erregten Zustandes der phosphoreszierenden Moleküle durch die Verminderung der Absorption bei Beleuchtung mit intensivem Funkenlicht nachzuweisen.

§ 1. Die Phosphoroskope. Zur Untersuchung der Phosphoreszenz von kurzer Dauer (10^{-6} bis 10^{-4} sec) wurden zwei neue Phosphoroskope gebaut.

I. Zur Erreichung der möglichst hohen zeitlichen Auflösung der Nachleuchtens wurde die Phosphoreszenz im Phosphoroskop I durch einen rotierenden Spiegel auseinandergezogen. Die wesentlichen Teile der Anordnung sind aus Fig. 1 ersichtlich. Der transformierte Wechselstrom lädt durch einen Gleichrichter G mit einem kleinen Synchronmotor die drei parallel geschaltenen Leidener Flaschen. Die Entladung geht durch zwei hintereinander geschaltete Funkenstrecken A und B. Die Strecke A mit Zinkelektroden ist fest und dient als Lichtquelle. Die Elektrode R der anderen Funkenstrecke dreht sich auf der Achse eines Wechselstrommotors M. Diese rotierende Elektrode besteht aus einer hölzernen Stange (50 cm Durchmesser) mit daran befestigten Zuleitungen und einer Aluminiumspitze am einen Ende. Die Aufgabe der dritten Sicherungsfunkenstrecke C, die von der rotierenden Elektrode etwas später als B passiert wird, ist es, die Entladung hervorzurufen, wenn beim Vorübergehen an B keine Entladung stattgefunden hat. Durch zwei Linsen L_1 und L_2 erregt der Funke A die Fluoreszenz der zu untersuchenden Substanz in der Glasküvette K. Vermittelst Prismen P_1, P_2 (Fig. 1 b) und Linse L_3 fällt das durch den Spalt S gehende Licht auf den rotierenden Spiegel Sp. Der Spiegel dreht sich am anderen Ende der Achse des

Motors M. Je nach der Stellung der Linse L_3 kann das Bild des Spaltes S im Abstande von 75 bis 200 cm entstehen. Mangels eines passenden Synchronmotors mußten wir während der Ausführung der vorliegenden Arbeit für das Drehen der Elektrode und des Spiegels einen einfachen Wechselstrommotor benutzen. Infolgedessen schwankte die Länge des

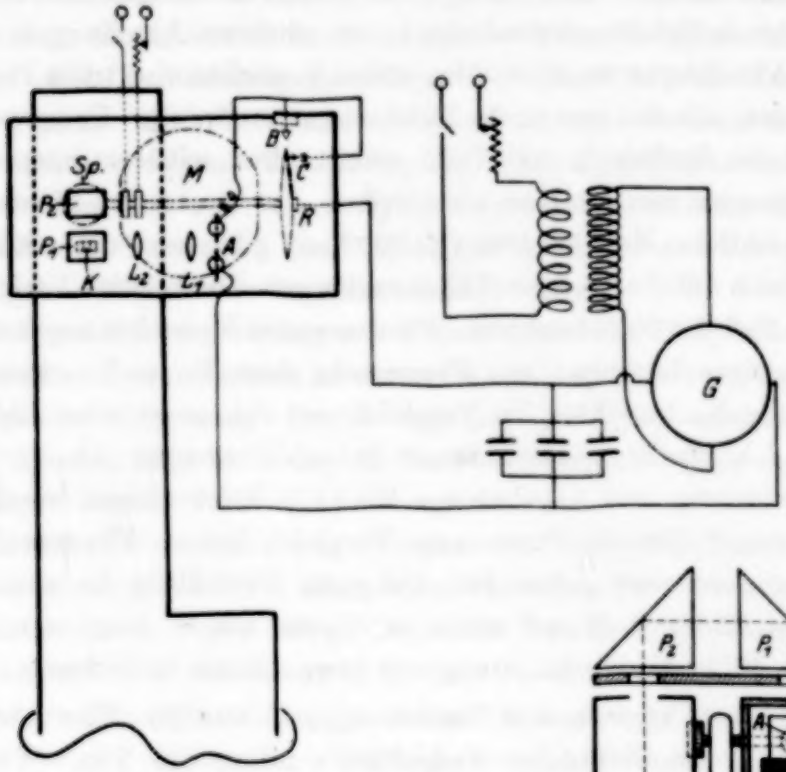


Fig. 1 a.

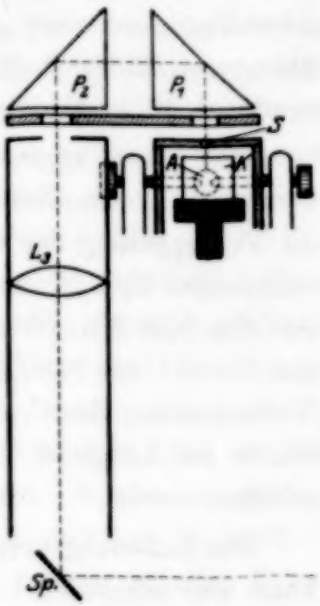


Fig. 1 b.

Funkens an der rotierenden Elektrode, d. h. die momentane Erregung der Fluoreszenz fand bei etwas verschiedenen Lagen des rotierenden Spiegels statt; demgemäß sprang auch die Lage des Fluoreszenzbildes, das vom drehenden Spiegel geliefert wurde. Bisweilen gelang es Strom und Drehungsverhältnisse so auszuwählen, daß diese Sprünge im Abstand von 2 m vom Spiegel nur einige Millimeter ausmachten. Gewöhnlich aber erreichte die mittlere Amplitude dieser Schwankungen 2 bis 3 cm. Wir hoffen, diesen sehr schädlichen Umstand durch Anwendung eines Synchronmotors zu beseitigen. In dieser Arbeit, wo es sich vielmehr um die Feststellung qualitativer Tatsachen handelt,

konnten wir uns meistens mit visueller Beobachtung des Momentanbildes durch ein einfaches Verfahren begnügen. Beim Photographieren entstand wegen der genannten Sprünge ein mittleres, verwaschenes Bild (vgl. Fig. 3 und 7), das aber auch durch dasselbe Verfahren qualitativ gedeutet werden konnte. Dies Verfahren bestand darin, daß die Glasküvette, in der die Fluoreszenz erregt wurde, drei (oder zwei) Abteilungen hatte. Die zu untersuchende Substanz befand sich in der mittleren Abteilung, in die zwei äußeren Abteilungen wurde bei den ersten Versuchen eine trübe Flüssigkeit eingegossen, die das erregende Licht etwas zerstreute. Demgemäß wird das Bild des Spaltes in drei Teile geteilt. Der mittlere entspricht der Phosphoreszenz der Substanz, zwei äußere dem zerstreuten Lichte. Wenn es ein merkliches Nachleuchten ($> 10^{-6}$ sec) gibt, wird der mittlere Teil im Vergleich mit den äußeren Teilen verlängert. Die relative Verlängerung gibt das Maß des Nachleuchtens. Bei den ersten Versuchen ergab sich, daß die wässerigen Lösungen von Fluorescein, Aesculin und anderen Farbstoffen kein Nachleuchten im Vergleich mit dem zerstreuten Lichte aufweisen, d. h. die Fluoreszenz dauert jedenfalls weniger als 10^{-6} sec, in Übereinstimmung mit Angaben von Wood[1]). Infolgedessen wurde später anstatt des trüben Mediums zum Vergleich immer Fluorescein- oder Aesculinwasserlösung gebraucht. Bei guter Einstellung des auseinandergezogenen Bildes, z. B. auf einem mattierten Glase, kann man im momentanen Bilde die Verlängerung von etwa 0,5 mm bemerken.

Die größte angewendete Umdrehungszahl war 25. Der Abstand, in dem meistens Beobachtungen ausgeführt wurden, war 2 m. Wenn man die Verdoppelung der Geschwindigkeit des Bildes bei der Reflexion vom rotierenden Spiegel berücksichtigt, so findet man, daß im Abstande von 2 m das Bild $6{,}2 \cdot 10^4$ cm in der Sekunde durchläuft, 0,5 mm entspricht also $8 \cdot 10^{-7}$ sec. Die Beleuchtung geschah praktisch momentan, da keine Verbreiterung des Spaltbildes bei der Rotation der Elektrode merklich wurde im Vergleich mit dem Bilde, das mit der ruhenden Elektrode erhalten wurde.

Das Auflösungsvermögen eines Phosphoroskops mit rotierendem Spiegel kann wahrscheinlich bedeutend erhöht werden. Durch Anwendung eines Synchronmotors und dementsprechendes Stehenbleiben des auseinandergezogenen Bildes der Phosphoreszenz kann vor allem die Genauigkeit der Messung gesteigert werden. Die Umdrehungszahl kann man wenigstens

---

[1]) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 362, 1921. Vgl. auch S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925, und W. L. Lewschin, ebenda **32**, 307, 1925.

verdoppeln. Durch Anwendung einer guten Optik läßt sich auch der Abstand vom Spiegel 2- bis 3mal vergrößern. Durch Reflexion von zwei bis drei auf gemeinsamer Achse rotierenden Spiegeln wird die Auflösung noch 2- bis 4mal gesteigert. Solcherweise beabsichtigen wir zu versuchen die Dauer der Fluoreszenz von wässerigen Lösungen zu messen.

Die Intensität des momentanen Bildes genügte nicht nur zur direkten, sondern auch zur indirekten Beobachtung auf einem Mattglase im Abstand von 2 m. Die Beobachtung mit einem Mattglase hat den Vorteil, daß man das ganze Bild der Fluoreszenz und Phosphoreszenz mit einem Blicke übersehen kann. Die photographischen Aufnahmen im Abstand von etwa 2 m und mit engem Spalt erforderten eine lange Exposition (ungefähr zwei Stunden). Ohne Spalt im Abstand von 1 m gelang es befriedigende Negative in 20 Minuten zu erhalten.

Großes Auflösungsvermögen und die Möglichkeit, den ganzen Vorgang des Nachleuchtens mit einem Blicke zu übersehen, sind zwei Vorteile der beschriebenen Anordnung. Andererseits ist das Phosphoroskop I gerade wegen seiner großen Auflösung für die Beobachtung einer Phosphoreszenz von langer Dauer ($> 10^{-3}$ sec) untauglich.

II. Zur Untersuchung der Phosphoreszenz von der Dauer 10^{-2} bis 10^{-5} sec diente ein anderes Phosphoroskop, dessen Grundprinzip mit dem des ersten einscheibigen Becquerelschen Instruments[1]) zusammenfällt. Der Hauptteil der Anordnung (Fig. 2 a) ist eine Messingscheibe D mit 120 runden Öffnungen (2 mm Durchmesser) am Rande. Der Durchmesser des Kreises der Öffnungen beträgt 35 cm. Mit Hilfe eines Motors kann die Scheibe in schnelle Rotation versetzt werden (es wurden bis 25 Umdrehungen in der Sekunde angewendet). Das verkleinerte Bild der Lichtquelle Q fällt durch die Blende B_1 auf eine der Öffnungen der Scheibe. Weiter wird das Licht durch die Blende B_2 vermittelst der Linse L_3, des Prismas P und der Linse L_4 auf die phosphoreszierende Substanz konzentriert. Durch die Linsen L_5 und L_6 und die Blende B_3 wird das Bild des Phosphoreszensfleckes auf die Scheibe geworfen. Wenn sich an dieser Stelle eine Öffnung befindet, so dringt das Phosphoreszenzlicht durch die Blende B_4 zum Okular O. Die Linse L_6 wie auch die Blenden B_3 und B_4 sind fest miteinander verbunden; mit Hilfe einer Mikrometerschraube S kann man das ganze System mit einer Genauigkeit von 0,1 mm auf eine beliebige Höhe einstellen. Das Intervall zwischen dem Ende der Erregung und dem Anfang der Beobachtung der Phosphoreszenz wird durch den

[1]) E. Becquerel, Ann. chim. phys. 55, 79, 1859.

Abstand zwischen der Stelle F (Fig. 2b) auf die das Phosphoreszenzbild am Ende der Erregung fällt, und der nächsten sich nähernden Öffnung der Scheibe bestimmt. Wenn man diesen Abstand mit Hilfe der Schraube S z. B. auf 1 mm einstellt, so wird bei den oben angegebenen Konstanten der Scheibe und 25 Umdrehungen in der Sekunde das beobachtete Zeitintervall $4 . 10^{-5}$ sec. Die wahrscheinliche praktische Grenze der zeitlichen Auflösung eines Phosphoroskops dieser Art ist $1 . 10^{-5}$ sec.

Die Einstellung der Scheibe geschah vermittelst eines mit Gummi bedeckten Zylinders C, der an den Rand der Scheibe gedrückt oder

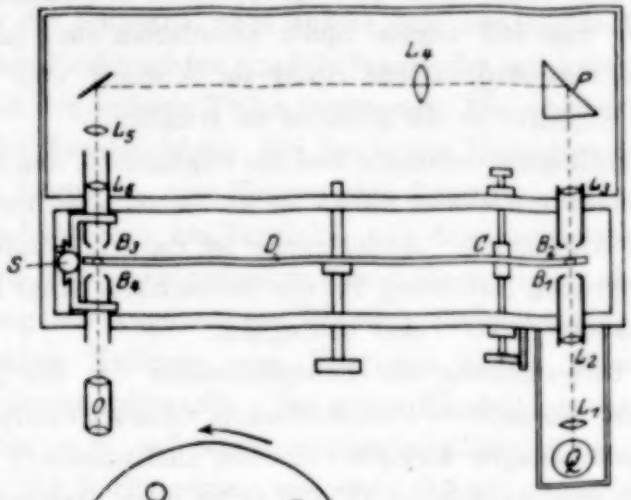


Fig. 2a.

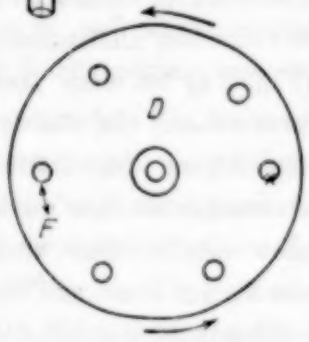


Fig. 2b.

entfernt werden konnte. Durch langsames Drehen dieses Zylinders konnte man die Scheibe genau in eine beliebige Stellung bringen.

Außer diesen Phosphoroskopen wurde während der Arbeit oft das gewöhnliche Becquerelsche Phosphoroskop (Duboscq) mit Handkurbel gebraucht (Phosphoroskop III) das eine Phosphoreszenz von der Dauer bis zu $2 . 10^{-3}$ sec zu beobachten erlaubte.

§ 2. Die Beziehungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen Körpern. Wie bekannt, zeigen manchmal die fluoreszierenden Körper im festen oder zähflüssigen Zustande eine merkliche Phosphoreszenz von verschiedener Dauer. Diese Tatsache ist oft

als ein Beweis des stetigen Überganges der Fluoreszenz in Phosphoreszenz betrachtet worden. Vom Standpunkt dieser Auffassung sind beide Erscheinungen durch ein einheitliches Verteilungsgesetz der Lebensdauer des angeregten Zustandes der Moleküle verbunden. Fluoreszenz und Phosphoreszenz entsprechen nur den verschiedenen Stellen einer allgemeinen Abklingungskurve. Bei Unterdrückung der molekularen Beweglichkeit kann die Zahl der langlebigen Moleküle stetig anwachsen, und demgemäß verschwindet fast jede Möglichkeit einer prinzipiellen Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen zähen Mitteln[1]). Wenn diese Ansicht richtig ist, so kann man überhaupt erwarten, daß die Dauer der Fluoreszenz in zähen Medien im Vergleich mit der der weniger zähen Medien etwas verlängert wird. Andererseits muß in festen und flüssigen Lösungen die Fluoreszenz stetig in Phosphoreszenz übergehen oder überhaupt nicht existieren. Die beiden Fragen kann man leicht mit dem Phosphoroskop I entscheiden.

Fig. 3.

Zu diesem Zwecke beobachteten wir den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz sehr zäher Lösungen von Farbstoffen im Vergleich mit dem der wässerigen Lösungen. Die untersuchten Farbstoffe sind: Fluorescein, Rhodamin B extra, Aesculin, Rhodulin orange N. Als Lösungsmitteldienten: Glycerin, Rizinusöl, außerordentlich zäher Zuckersirup, konzentriertes Gelatinegelee und sehr zähe Celloidin-Acetonlösung. Das auseinandergezogene Bild des Leuchtens wurde visuell beobachtet (vgl. § 1). In allen Fällen blieb dabei der niedrige Rand des Spaltbildes scharf geradlinig, es gab keine merkliche Verlängerung des zeitlichen Vorganges im mittleren Teile im Vergleich mit den äußeren Enden, die der Fluoreszenz der wässerigen

[1]) Diese Vorstellung wurde von einem von uns als eine mögliche Erklärung der Ausnahmestellung von Glycerinlösungen bei Auslöschung der Fluoreszenz in konzentrierten Lösungen erwähnt (S. J. Wawilow, l. c.). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen diese Annahme nicht. Vermutlich ist die Formel (9) der zitierten Arbeit auf sehr zähe Mittel nicht anwendbar.

Lösung entsprachen. In Fig. 3 ist eine Photographie nachgebildet, die das Leuchten von Fluorescein im Wasser (rechts) bzw. im Glycerin (links) angenähert zu vergleichen erlaubt. Auf derselben Photographie ist auch das unausgezogene Bild sichtbar. Durch die in § 1 beschriebenen Sprünge des Funkens ist das etwa 5 mm breite Bild des Spaltes auf mehr als 2 cm beim Photographieren ausgezogen. Zur Verkleinerung der Expositionszeit war das Bild durch eine Zylinderlinse zusammengedrückt; 1 cm des Bildes entspricht $2 \cdot 10^{-5}$ sec. Auch aus der Photographie ersieht man, wenn auch bei weitem nicht so genau wie bei den visuellen Beobachtungen, daß Glycerinlösung keine merkliche Verlängerung der Dauer des Leuchtvorganges aufweist.

Die genannten zähen Lösungen wurden auch in den Phosphoroskopen II und III untersucht. Zur Beobachtung im Phosphoroskope III wurden die zähen Lösungen auf Glimmerplättchen aufgetragen, die selbst keine Phosphoreszenz zeigten. Die Glycerinlösungen verschiedener Konzentrationen 10^{-4} bis 10^{-3} g/cm³ von Fluorescein, Rhodamin B, Rhodulin orange N, Eosin S, Eosin bl zeigten im Phosphoroskop III keine Phosphoreszenz bei Beleuchtung mit intensivem konzentrierten Bogenlicht, obwohl Maßnahmen getroffen waren, um noch ein sehr schwaches Leuchten bemerken zu können[1]). Andererseits zeigten sehr zähe, doch langsam fließende Zuckersiruplösungen in den Phosphoroskopen II und III in manchen Fällen eine ganz merkliche Phosphoreszenz, die aus dem Leuchten des Zuckers selbst und dem des Farbstoffs zusammengesetzt war. Die gelatinierten Wasserlösungen, zähe Lösungen von Celluloid im Aceton und ähnliche kolloidale Mittel sind zum Nachweis der Existenz der Phosphoreszenz im flüssigen Zustande wenig tauglich, weil bei ihnen ein Teil des Farbstoffs in festen kolloidalen Teilchen gelöst ist und demgemäß die etwaige Phosphoreszenz immer der festen Phase zugeschrieben werden kann. Auf Grund unserer Versuche können wir schließen, daß die ersten Spuren der Phosphoreszenz von langer Dauer in Flüssigkeiten nur bei sehr großer Viskosität derselben (größer als im Glycerin) merklich werden können.

Weiter wurden die festen Lösungen in Zucker und Gelatine untersucht. Die Vorbereitung des phosphoreszierenden Gelatinehäutchens gelingt nicht immer gut. Ein mit Fluorescein angefärbtes Häutchen zeigte z. B. schöne Phosphoreszenz, die mehr als 1 sec dauerte, das andere fast keine. Viel

[1]) Die positiven Ergebnisse mit Glycerinlösungen wurden unlängst von Herrn F. Perrin erhalten (C. R. **178**, 2252, 1924). Die Ursache dieser Uustimmigkeit können wir nicht erklären.

sicherer gelingt die Vorbereitung der phosphoreszierenden Zuckerplättchen. Indem man durch langsames Kochen die Temperatur des Zuckersirups auf etwa 160° erhöht und darauf die Flüssigkeit auf Spiegelglas, oder besser auf Glimmer ausgießt, erhält man reine durchsichtige Zuckerplättchen von beliebiger Dicke, die in einigen Fällen mehrere Tage ohne auszukristallisieren erhalten bleiben können. Rhodamin B zeigte beinahe keine Phosphoreszenz weder im Zucker, noch in Gelatine; Fluoreszein gibt im Zucker auch sehr schwache Phosphoreszenz. Ausgezeichnete Phosphoreszenz in Zucker gibt Rhodulin orange X (Bayer) und Aesculin (Kahlbaum). Die grüne, durch den Kohlenbogen angeregte Phosphoreszenz von Rhodulin in Zucker, ist während 8 bis 10 sec noch merklich und ist so intensiv, daß sie im gut beleuchteten Zimmer noch nach 1 bis 2 sec deutlich sichtbar ist. Während der Belichtung leuchtet Aesculin in Zucker mit der bekannten schönen blauen Farbe. Wenn man die Platte aus dem erregenden Lichtbündel herauszieht, leuchtet sie während 1 bis 2 sec mit intensivem grünlichen Lichte. Die beiden Phosphore, Rhodulin und Aesculin in Zucker sind zu Demonstrationszwecken besonders geeignet.

Die Untersuchung der angefärbten Zuckerplättchen im Phosphoroskop I zeigte auch immer nur die Anwesenheit der Fluoreszenz allein (mit einer Genauigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ sec). Diese Fluoreszenz war immer scharf begrenzt und zeigte keine Verlängerung im Vergleich mit Wasserlösungen. Die Phosphoreszenz selbst des außerordentlich intensiv leuchtenden Rhodulins war im Phosphoroskop I nicht merklich, was selbstverständlich ist, da die Dauer dieser Phosphoreszenz mindestens 100 Umdrehungen umfaßt, und demgemäß verteilt sich das Leuchten fast gleichmäßig über den ganzen Beobachtungskreisumfang (d. h. über $\sim$ 12 m, wenn man die Beobachtungen im Abstand 2 m von dem Spiegel ausführt). Die Länge des auseinandergezogenen Bildes wird in diesem Fall mehr als 1 km.

Die scharfe Grenze zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei Auflösung im Phosphoroskop I kann kaum anders gedeutet werden, als ein Beweis des wesentlichen Unterschieds der beiden Vorgänge. Die leuchtenden Moleküle können fluoreszieren oder phosphoreszieren, es gibt keine stetigen Übergangsstufen zwischen beiden Zuständen.

Die große Intensität und Dauer der Phosphoreszenz von Rhodulin erlaubte die optischen Eigenschaften des Leuchtens näher zu untersuchen. Es wurde erstens das Phosphoreszenzspektrum von Rhodulin gemessen. Zu diesem Zwecke wurde das Bild des im Phosphoroskope III leuchtenden Rhodulins auf einen Spalt des König-Martens schen Spektralphotometers

geworfen und mit dem Lichte einer 1000 Kerzen-Lampe, die zur Erregung diente, verglichen. Nachher wurde das Licht dieser Lampe mit dem der Hefnerkerze verglichen. Auf solche Weise wurde die Energieverteilungskurve der Phosphoreszenz von Rhodulin erhalten (Fig. 4). In derselben Weise wurde auch das Fluoreszenzspektrum von Rhodulin gemessen. Anstatt einer festen Platte wurde aber diesmal eine noch flüssige Zuckersiruplösung angewendet, die nur eine sehr schwache Phosphoreszenz aufwies. Die Kreuzchen in der Fig. 4 entsprechen der Fluoreszenz, die Kreischen der Phosphoreszenz. Die beiden Spektra sind innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung identisch.

Von Carrelli und Pringsheim[1]) wurde im Eosin-Gelatineplättchen bei Erregung mit polarisiertem Lichte die Polarisation der Phosphores-

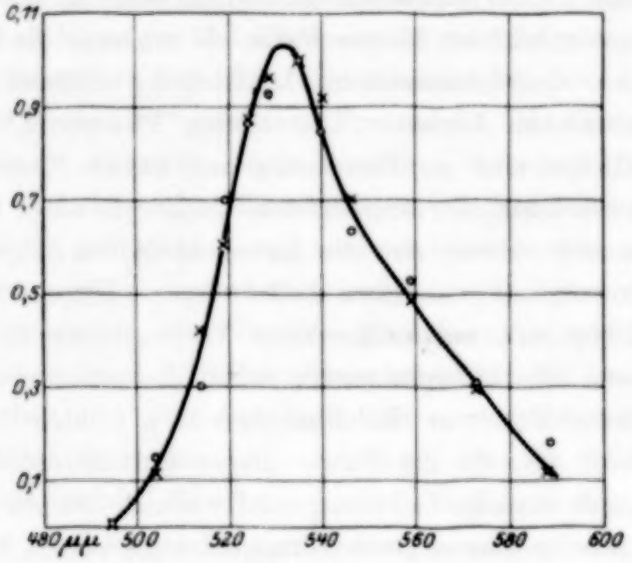


Fig. 4.

zenz nach $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ sec nach Erregung entdeckt. Die Intensität der Phosphoreszenz von Rhodulin in Zucker war so groß, daß wir leicht die Polarisation der Phosphoreszenz noch nach 1 bis 2 sec verfolgen konnten. Wir benutzten folgende einfache Anordnung (Fig. 5). Der hölzerne Kasten K mit zwei Öffnungen O_1 und O_2 kann in seiner Längsrichtung schnell oder langsam verschoben werden. In der in der Fig. 5 gezeichneten Lage fällt das Licht einer 1000-Kerzen-Lampe durch einen drehbaren Nicol auf die Zuckerplatte. In der zweiten punktiert gezeichneten Lage wird das erregende Licht abgeschirmt und das Bild des phosphoreszierenden Fleckes fällt dann auf die beiden Spalte des König-Martensschen

[1]) A. Carrelli und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **17**, 287, 1923.

Spektralphotometers. Nach vier bis fünf Verschiebungen gelingt es die beiden Hälften des Sehfeldes auf Gleichheit einzustellen. Die eine Messung geschieht bei Erregung mit horizontalen Schwingungen, die andere mit vertikalen. Der Polarisationsgrad bestimmt sich dann in einer Weise, die von einem von uns vorgeschlagen wurde [1]). Es ergab sich dabei für drei Plättchen von verschiedenen Konzentrationen (10^{-3} bis 10^{-4} g/cm³) der Polarisationsgrad von 22 Proz., der etwa 1 bis 2 sec nach der Erregung gemessen wurde.. Es wurde auch Polarisation der Fluoreszenz plus Phosphoreszenz während der Erregung gemessen. In der beschriebenen Anordnung wurde der Kasten weggeräumt, und zwischen Zuckerplatte und Lichtquelle einerseits, zwischen Platte und Spektralphotometer andererseits

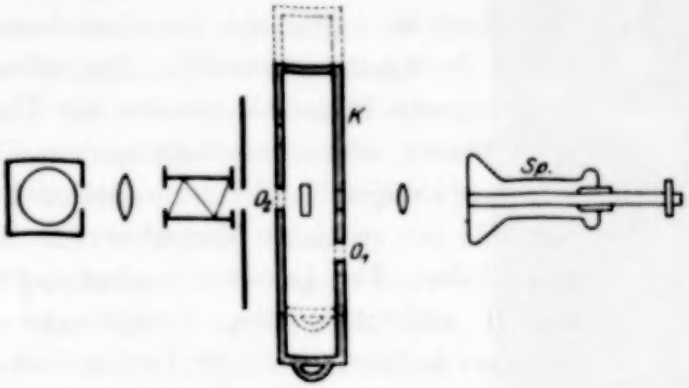


Fig. 5.

wurden die komplementären Lichtfilter aufgestellt, durch deren Kombination nur Fluoreszenz und kein erregendes Licht durchdringen konnte. Die gemessene Polarisation erwies sich praktisch mit der der Phosphoreszenz identisch (23 Proz.). Da in fester Zucker-Rhodulinlösung Phosphoreszenz einen sehr bedeutenden, vielleicht den Hauptteil ausmacht, so ist dieses Zusammenfallen wenig verwunderlich. Sehr zähe, leimartige Zuckersiruplösung von Rhodulin mit schwacher Phosphoreszenz zeigt bei Erregung mit polarisiertem Licht einen viel höheren Polarisationsgrad von 36 Proz. Ob es einen Sprung in der Polarisation der Fluoreszenz beim Übergang vom flüssigen zur festen Phase gibt, oder ob die Polarisation der Fluoreszenz und Phosphoreszenz wesentlich verschieden sind, können wir vorläufig nicht entscheiden.

Am Beispiel von Rhodulin in Zucker sieht man, daß, obwohl Fluoreszenz und Phosphoreszenz zweien verschiedenen physikalischen Vorgängen entsprechen, zwischen welchen es keinen stetigen Übergang

[1]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **32**, 721. 1925.

gibt, trotzdem ihre optischen Charakteristika (Spektrum und Polarisation) fast vollkommen zusammenfallen können. Auf die Frage nach der Verschiedenheit der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektra von Aesculin in Zucker, die wahrscheinlich mit dem komplizierten Charakter der Absorption und des Fluoreszenzspektrums dieser Substanz in Zusammenhang steht, werden wir in einer anderen Arbeit zurückkommen.

§ 3. Der zeitliche Verlauf der Phosphoreszenz von Uranglas und Uranylnitrat. Mittels des Phosphoroskops I konnten wir leicht den ganzen Verlauf des Nachleuchtens von Uranglas beobachten, da in diesem Falle die intensive Phosphoreszenz von verhältnismäßig kurzer Dauer ist. Bei Rotation des Motors des Phosphoroskops I erschien auf dem Mattglase ein Bild, das schematisch in der Fig. 6 gezeichnet ist. Oben ist das Aussehen des stehenden Bildes der Spalte dargestellt. Die äußeren Ränder des ausgezogenen Bildes entsprechen der Fluoreszenz einer sehr dünnen wässerigen Lösung von Fluorescein, die kein merkliches Nachleuchten aufweist. Der mittlere Teil gibt den zeitlichen Verlauf des Leuchtens von Uranglas wieder. Das Leuchten beginnt später, als die Erregung aufhört. Diese Verspätung entspricht angenähert $5 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ sec und ist ganz merklich. Weiter erstreckt sich ein langer Schweif der Phosphoreszenz, der auf einem Wege von etwa 50 cm (d. h. $8 \cdot 10^{-4}$ sec) auf dem mattierten Glase verfolgt werden kann. Die Abklingung zeigt ein Maximum, das nicht scharf angedeutet ist und etwa 3 bis $5 \cdot 10^{-5}$ sec entspricht. In der Fig. 7 ist eine Photographie dieses Vorganges abgebildet. Die Aufnahme wurde ohne Spalt im Abstand von 1 m von dem Spiegel gemacht und ist infolge der in § 1 beschriebenen Schwankungen des Bildes verwaschen. Oben ist das stehende Bild aufgenommen. Die äußeren intensiven Flecke des auseinandergezogenen Bildes entsprechen dem Leuchten von Fluorescein im Wasser, der mittlere Teil der Phosphoreszenz von Uranglas. Die Verspätung ist ganz klar ausgesprochen und im Vergleich mit visuellen Beobachtungen selbst etwas übertrieben, da die äußeren Ränder überexponiert sind.

Fig. 6.

Es gibt also im Uranglas keine Fluoreszenz und nur Phosphoreszenz allein, die nach der momentanen Erregung nicht sofort auftritt, sondern nach einer meßbaren Zeit ein Maximum erreicht. Letztere merkwürdige Tatsache wurde auch im Uranylnitratkristall gefunden. Wegen der Un-

reinheit des Kristalls war diesmal am Kopfe des Bildes immer Licht sichtbar, das durch Zerstreuung im Kristall hervorgerufen wurde. Vorläufig können wir also nicht entscheiden, ob es in diesem Falle auch keine Fluoreszenz gab. Weiter, so wie im Uranglas, dehnte sich ein langer Schweif der Phosphoreszenz, der aber vom zerstreuten Lichte durch einen merklichen dunklen Raum (der etwa $1 . 10^{-5}$ entsprach) abgetrennt war. Das unscharfe Maximum der Phosphoreszenz entsprach angenähert 2 bis $3 . 10^{-5}$ sec.

Fig. 7.

Die Erscheinung der Verspätung des Nachleuchtens wurde zum ersten Male von Wood in der Phosphoreszenz des Hg-Dampfes und in Platinbariumcyanür entdeckt[1]). In den bekannten Versuchen von Wien[2]) zeigte sich die Existenz eines Maximums beim Abklingen des Leuchtens von Kanalstrahlen. Weiter wurde ein Intervall zwischen Erregung und Fluoreszenz in flüssigen Farbstofflösungen von Gottling[3]) nach der Abraham-Lemoineschen Methode gefunden. Die zahlreichen bisherigen Versuche, die Abklingungsgesetze der Phosphoreszenz durch Formeln der monomolekularen oder bimolekularen Prozesse zu beschreiben, sind demgemäß streng genommen unrichtig, da sie die Existenz des beschriebenen Maximums des Nachleuchtens nicht erklären.

Im Zusammenhang mit den beschriebenen Versuchen mit Uransalzen war es von Interesse, zu untersuchen, ob sich auch in der Phosphoreszenz von langer Dauer bei kurzer Beleuchtung ein Maximum des Abklingens nachweisen läßt. Die Versuche solcher Art sind nicht leicht zu bewerkstelligen. In solchen Phosphoren, wie z. B. Rhodulin in Zucker, erhält man intensive Phosphoreszenz nur nach einer

[1]) R. W. Wood, l. c.

[2]) W. Wien, Ann. d. Phys. **66**, 229, 1921; **73**, 483, 1924. Vgl. auch G. Mie, ebenda **66**, 237, 1921.

[3]) P. F. Gottling, Phys. Rev. **22**, 566, 1923.

genügend langen Belichtung, wenn der Phosphor „gesättigt" wird. Bei kurzer Belichtung wird die Phosphoreszenz sehr schwach. Die Anwendung schnell wiederkehrender periodischer Belichtungen ist andererseits wegen der langen Dauer der Phosphoreszenz unmöglich. Wir haben nur einige orientierende Versuche solcher Art mit Rhodulin in Zucker ausgeführt. Auf alle Öffnungen der Scheibe des Phosphoroskops II (Fig. 2) wurden Stückchen einer Rhodulinzuckerplatte aufgeklebt. Das Bogenlicht erregte die Phosphoreszenz durch die Blende B_3. Die Scheibe wurde langsam gedreht (etwa 1 Umdrehung in der Sekunde). Es entstand ein leuchtender Kreis der phosphoreszierenden Zuckerplättchen. Die Geschwindigkeit der Rotation wurde so ausgewählt, daß bei Rückkehr zur Belichtungsstelle die Phosphoreszenz praktisch verschwunden war. Man konnte auf diesem leuchtenden Kreise sehen, wie die Phosphoreszenz von der Belichtungsstelle an langsam abklang, daß dabei aber kein Maximum nachweisbar war. Mit dieser einfachen Anordnung kann nur das Nachleuchten von $1 \cdot 10^{-2}$ sec merklich werden. Wir schließen also nach diesem Versuche, daß, wenn es ein Maximum des Nachleuchtens bei Rhodulin in Zucker gibt, es früher als nach $1 \cdot 10^{-2}$ sec stattfinden muß. Auf die weitere Untersuchung dieser Frage beabsichtigen wir in nächster Zeit zurückzukommen.

§ 4. Die Möglichkeit einer Verminderung der Absorption der fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Körper bei Belichtung mit intensivem Funkenlicht.

Die Gültigkeitsgrenzen des Bouguerschen Gesetzes der Unabhängigkeit des Absorptionsvermögens eines Körpers von der Intensität des einfallenden Lichtes sind sehr weit. Es gelang einem von uns[1]), vor einigen Jahren nachzuweisen, daß der Absorptionskoeffizient eines solchen Mediums, wie z. B. mit Rhodamin angefärbte Gelatineplättchen, sich bei Variation der Energie des einfallenden sichtbaren Lichtes in den Grenzen von etwa $1 \cdot 10^{-10}$ bis 10^{8} erg/sec pro Quadratzentimeter nicht änderte. Quantentheoretisch kann man aber Abweichungen von diesem Gesetz im Gebiet der außerordentlich kleinen Energieströme und auch bei Belichtung mit außerordentlich großen Intensitäten erwarten. Bei verschwindend kleinen Intensitäten müssen nach der Lichtquantentheorie zeitliche Schwankungen der Absorption existieren; ein Lichtquant muß als ganzes absorbiert oder durchgelassen werden. Die Abweichungen bei großen Intensitäten stehen nach der Quantentheorie in Zusammenhang

[1]) S. J. Wawilow, Über die Unabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten des Lichtes von der Intensität. Nachr. d. Moskauer Physik. Instituts **1**, 92, 1920 (russisch).

mit endlicher Dauer der angeregten Zustände der Moleküle. Das Bouguersche Gesetz kann in folgender Form ausgedrückt werden:

$$J = J_0 e^{-N\alpha}, \tag{1}$$

wo J_0 die einfallende, J die durchgelassene Energie des monochromatischen Lichtes und α das mittlere Absorptionsvermögen eines einzelnen Moleküls ist. Bei dauernder Belichtung wird ein Bruchteil x der gesamten Zahl N der absorbierenden Moleküle stationär in den erregten Zustand versetzt; demgemäß muß man anstatt (1):

$$J = J_0 e^{-N(1-x)\alpha} \tag{2}$$

schreiben. Hier ist $x = f(J_0)$, und das Bouguersche Gesetz verliert seine strenge Gültigkeit. Im Falle von kleinen Werten von x kann die absorbierte Energie J_{abs} nach (1) berechnet werden; da wird

$$x = \frac{J_{abs} \cdot \tau}{N \cdot h\nu}, \tag{3}$$

wo τ die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes ist und $h\nu$ dem absorbierten Lichtquantum entspricht.

Die Messungen der im sichtbaren Spektrum absorbierten Energie des konzentrierten Bogenlichtes in Fluoresceinlösungen zeigten, daß mit Bogenlicht nur jene Abweichungen von (1) merklich werden können, die einem τ von der Ordnung nicht kleiner als etwa 10^{-4} sec entprechen. Es ist daher wahrscheinlich aussichtslos, mit konzentriertem Sonnen- oder Bogenlicht für flüssige Lösungen merkliche Abweichungen vom Bouguerschen Gesetz zu erhalten. Aus denselben Gründen muß die Proportionalität zwischen der Intensität des einfallenden Lichtes und der der erregten Fluoreszenz in flüssigen Lösungen in weiten Grenzen streng erfüllt werden[1]). Andererseits offenbart sich in Phosphoren mit langdauernder Phosphoreszenz die angedeutete Absorptionsverminderung in der bekannten Erscheinung der Anklingung und Sättigung von Phosphoren bei dauernder Belichtung.

Günstiger für die qualitative Beobachtung des angedeuteten Effekts sind die Verhältnisse bei Benutzung des Funkenlichtes. Hier kann man intensive Belichtung von kurzer Dauer (von 10^{-5} bis 10^{-8} sec) erhalten. Es sei $T \leqslant \tau$. Wenn man der Einfachheit halber annimmt, daß während T die Intensität des Funkenlichts denselben mittleren Wert behält, so

[1]) Vgl. R. W. Wood, Phil. Mag. **43**, 761, 1922.

kann man leicht zeigen, daß bei monochromatischer Belichtung der mittlere Wert von x wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$x = \frac{E}{2 h \nu N}, \tag{4}$$

wo E die während des Leuchtens des Funkens absorbierte Energie ist.

Es wurden einige orientierende Messungen der Energie des Funkenlichtes ausgeführt. Zwei Leidener Flaschen wurden von einem Transformator geladen. Die Entladung (die einer Wellenlänge von etwa 50 m entsprach) geschah durch eine 10 bis 12 mm weite Al-Funkenstrecke (bei anderen Versuchen wurden auch Cu-, Zn-, Cd-Elektroden gebraucht). Das Funkenlicht wurde auf einen Fleck von 0,16 qcm konzentriert. Dieses konzentrierte Licht ging durch eine 2 mm dicke Glasküvette mit Fluorescein-Glycerinlösung von der Konzentration 10^{-4} g/cm^3. Die Energiemessungen wurden mit Thermoelement, Galvanometer und Hefnerkerze als Etalon ausgeführt. Es zeigte sich, daß während einer Entladung die an der Stelle der Konzentration des Lichtes im Sichtbaren absorbierte Energie 900 erg betrug. Wenn man in (4) für $h\nu$ $4 . 10^{-12}$ erg einsetzt (Maximum der Absorption von Fluoresceinlösung), für N $5{,}8 . 10^{15}$ und für E $9 . 10^2$ erg annimmt, so erhält man $x \sim 2$ Proz. Wenn die Bedingung $T \leqslant \tau$ erfüllt ist, so bleibt x dasselbe für jeden Wert von τ, der dieser Bedingung entspricht. Bei unseren Versuchen war die Entladung nicht aperiodisch und entsprach einem Dämpfungsdekrement von etwa 0,1 bis 0,2. Die mittlere Dauer der Entladung T war demzufolge von der Ordnung 10^{-6} sec.

Bei unseren zahlreichen Absorptionsmessungen ging das konzentrierte Funkenlicht durch eine 2 mm dicke Küvette. Die eine Hälfte des Bildes des Funkens ging durch die Lösung, die andere durch Glas. Die entsprechenden Hälften des Bildes wurden auf die beiden Spalte des Spektralphotometers geworfen. Ein blaues oder gelbes Lichtfilter, das das erregende Licht im beobachteten Spektralgebiet auf den fünften bis zehnten Teil schwächte, wurde einmal zwischen Lichtquelle und Küvette aufgestellt, das andere Mal zwischen Küvette und Spektralphotometer. Zur Erreichung einer großen Genauigkeit waren zahlreiche Messungen nötig (50 bis 100 in jeder Stellung des Lichtfilters). Die letzteren besonders sorgfältigen Messungen führten zum negativen Ergebnis. Bei Benutzung des Lichtfilters, also bei etwa zehnfacher Veränderung der einfallenden Energie, blieb das Absorptionsvermögen von Fluorescein-Wasser- und -Glycerinlösungen mit einer Genauigkeit von etwa 0,3 Proz.

dasselbe. Daraus können wir in Übereinstimmung mit den in § 2 beschriebenen Versuchen schließen, daß in diesem Falle $\tau < 10^{-6}$ sec ist.

Positive Ergebnisse wurden dann mit Uranglas erhalten. Der Versuch war in derselben Weise ausgeführt mit dem Unterschied, daß anstatt der Küvette mit Lösung jetzt eine Uranglasplatte aufgestellt wurde, durch die die eine Hälfte des Funkenbildes ging, die andere Hälfte fiel direkt auf den Spalt des Spektralphotometers. Die Schwächung des Lichtes geschah durch ein gelbes Glas, das bei 454 mμ das Licht auf den dritten Teil schwächte. In jeder Stellung des Lichtfilters wurden 50 Messungen ausgeführt. Die erhaltenen mittleren Werte des Drehungswinkels des okularen Nicols am Spektralphotometer sind:

$$58{,}7^0 \pm 0{,}1 \quad \text{und} \quad 58{,}3^0 \pm 0{,}1.$$

Das entspricht den Absorptionskoeffizienten:

$$2{,}576 \quad \text{und} \quad 2{,}544.$$

Die erste Zahl wurde bei der Stellung des Lichtfilters vor der Küvette, die zweite hinter der Küvette erhalten. Das entspricht einer Verminderung des Absorptionskoeffizienten um etwa 1,5 Proz. Der beobachtete positive Effekt übersteigt nicht weit die erreichte Genauigkeitsgrenze, ist aber im Einklang mit dem, was man im Uranglas überhaupt erwarten könnte. In diesem Falle ist $\tau > 10^{-6}$. Es sei bemerkt, daß wir auch mit konzentriertem Bogenlicht sichere Spuren einer Verminderung der Absorption bemerken konnten.

Wir glauben, daß man bei fast aperiodischer Entladung z. B. im Wasser Funken von solcher Intensität erhalten kann, daß vielleicht auch die Verminderung der Absorption in hell fluoreszierenden flüssigen Lösungen merklich wird.

Zusammenfassung.

1. Es sind zwei neue Phosphoroskope mit großem zeitlichem Auflösungsvermögen gebaut. Das erste Phosphoroskop mit rotierendem Spiegel erlaubt das Nachleuchten von 10^{-4} bis 10^{-6} sec Dauer zu beobachten, die Auflösung des anderen ist 10^{-2} bis $4 \cdot 10^{-5}$ sec.

2. Die Beobachtungen mit diesen Phosphoroskopen machen es wahrscheinlich, daß Phosphoreszenz und Fluoreszenz in festen und flüssigen zähen Medien zwei verschiedenen physikalischen Vorgängen entsprechen, zwischen welchen kein stetiger Übergang stattfindet.

3. Die Untersuchung der Phosphoreszenz von Rhodulinorange N in festem Zucker zeigt, daß Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektra

identisch sein können und daß Phosphoreszenz noch nach 1 bis 2 sec polarisiert bleibt.

4. Es ist bewiesen, daß im Uranglas nur Phosphoreszenz auftritt, die mit einer Verspätung gegen das erregende Licht beginnt und ein Maximum aufweist. Ähnliche Ergebnisse sind für Uranylnitrat gefunden. In Rhodulinorange-Zuckerlösung wurde kein Maximum des Nachleuchtens innerhalb der Grenzen von 10^{-2} sec gefunden.

5. Es ist auf die Möglichkeit einer Schätzung der mittleren Zeit des erregten Zustandes der Moleküle durch die Verminderung der Absorption bei Belichtung mit intensivem Funkenlicht hingewiesen. Positive Ergebnisse wurden im Uranglas erhalten, obwohl die beobachteten Abweichungen nicht weit entfernt von der Genauigkeitsgrenze der Messungen liegen.

Diese Arbeit wurde im Moskauer Institut der Physik und der Biophysik ausgeführt. Wir benutzen diese Gelegenheit, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. P. P. Lasareff, für die liebenswürdige Überlassung aller nötigen Mittel innigst zu danken. Wir danken auch Herrn N. A. Smirnoff für seine Hilfe bei den ersten Versuchen mit dem Phosphoroskop I.

Moskau, Dezember 1925.

Autorenregister.

Adhikari, G. s. Volmer.

Anderson, Wilhelm. Die physikalische Natur der Sonnenkorona. III. S. 757.

Arendt, Paul und Kallmann, Hartmut. Über den Mechanismus der Aufladung von Nebelteilchen. S. 421.

Baeyer, O. von u. Gerhardt, Ulrich. Zur Frage der unteren Grenze der vorstehend beschriebenen Meßmethode. S. 718.

Ball, A. und Ball, E. Die Gleichrichtwirkung des Kontakts: Halbleiter–Metall. S. 207.

—, E. s. Ball, A.

Bechert, K. und Catalán, M. A. Über das Bogenspektrum des Palladiums. S. 449.

Bley, H. s. Wehnelt.

Blinow, W. s. Predwoditelew.

Bloch, Benjamin Markus. Über eine Abschätzung der Leuchtdauer der Wasserstoff-Kanalstrahlen-Emission aus dem Verhalten derselben beim Übergang aus einem elektrischen Felde in einen feldfreien Raum. S. 894.

Born, M., Heisenberg, W. u. Jordan, P. Zur Quantenmechanik. II. S. 557.

Bose, D. M. Über einige magnetische Hinweise auf die Elektronenverteilung in den inneren M_{32}- und M_{33}-Niveaus bei Atomen der Elemente der ersten Übergangsgruppe. S. 213.

— Über die Magnetonenzahl in den Komplexverbindungen einiger paramagnetischer Elemente. S. 219.

Bronstein, M. Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums mit Berücksichtigung der Massenveränderung bei der Ausstrahlung. S. 863.

Catalán, M. A. s. Bechert.

Conrad, Richard. Über die Streuungsabsorption von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff und Helium. S. 73.

Dahmen, Wilhelm. Über das Funkenspektrum des Kaliums. S. 528.

Ebert, H. Das Aspirationspsychrometer. S. 689.

Ehrenberg, W. Ein Beitrag zur Kenntnis der Ionensymmetrie im Kristallgitter. S. 616.

Ehrenfest, P. Bemerkungen betreffs zweier Publikationen über Energieschwankungen. S. 316.

Eriksson, G. und Hulthén, E. Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Bandenspektra von Aluminium“. S. 722.

Erk, S. s. Jakob.

Finkelstein, B. s. Frenkel.

Frenkel, J. Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern. S. 652.

— und Finkelstein, B. Über den Einfluß der Ionengröße auf die Zustandsgleichung starker Elektrolyte. S. 239.

Frerichs, R. Eine Anordnung zur photographischen Spektralphotometrie bei großer Dispersion. Nach gemeinsam mit R. Sewig ausgeführten Versuchen. S. 524.

— Zur Struktur der negativen Sauerstoffbanden. S. 683.

Fröhlich, Paul. Die Polarisation des Fluoreszenzlichts von Farbstofflösungen. S. 193.

Frumkin, A. Über die Beeinflussung der Adsorption von Neutralmolekülen durch ein elektrisches Feld. S. 792.

Fues, E. Bemerkungen zur Störungsrechnung. S. 224.

Gaviola, E. Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen. S. 748.

Gerhardt, Ulrich. Eine Anwendung der Methode des Michelsonschen Sterninterferometers auf die Messung kleiner Teilchen. S. 697.

— s. v. Baeyer.

Gleich, Gerold von. Zur Frage der relativistischen Keplerbewegung. S. 7.

— Der Tensor des Einsteinfeldes und die relativistische Perihelformel. S. 499.

Goos, F. und Meyer, H. Über die Intensität der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes. S. 803.

Goudsmit, S. und Uhlenbeck, G. E. Die Kopplungsmöglichkeiten der Quantenvektoren im Atom. S. 618.

Grechowa, M. T. Ein Elektronenröhren-Generator kurzer elektrischer Wellen. S. 50.

— Über den Einfluß der Restgase auf die Schwingungen eines kurzwelligen Elektronenröhrengenerators. S. 59.

Grünberg, G. Über den in einer isotropen Kugel durch ungleichförmige Erwärmung erregten Spannungszustand. S. 548.

Gudden, B. und Pohl, R. Über lichtelektrische Leitung im Selen. S. 243.

Gyulai, Z. Lichtelektrische und optische Messungen an blauen und gelben Steinsalzkristallen. S. 411.

Hallén, Erik. Über die gequantelte Bewegung eines zweiatomigen Moleküls im Kramerschen Molekülmodell. S. 642.

Hanle, W. Die elektrische Beeinflussung der Polarisation d. Resonanzfluoreszenz von Quecksilber. S. 346.

Hayner, Lucy J. Über Stromverlauf und Lichtemission im Quecksilberbogen nach Ausschaltung der Spannung. S. 365.

Heisenberg, W. s. Born.

Holtzschmidt, W. A. Zur Frage der Beziehung zwischen der chemischen Konstanten und den kritischen Größen von Normalflüssigkeiten. S. 304.

— Über einige Gesetzmäßigkeiten für die Molekularwärmen nicht-assoziierter Flüssigkeiten und deren Dämpfe. S. 313.

Hulthén, E. s. Eriksson.

Jakob, M. und Erk, S. Die Rolle des Wärmeübergangs beim Vergleich von Wärmeleitzahlen nach Despretz. S. 670.

Janicki, L. und Lau, E. Zur Feinstrukturfrage. S. 1.

Janitzki, Alexander. Weitere Untersuchungen über entgaste Elektroden im Vakuum. S. 27.

Jönsson, Axel. Über das L-Röntgenabsorptionsspektrum von Antimon. S. 387.

Joffé, A. u. Lewitsky, M. Über die Kohäsionsfestigkeit von Steinsalz. S. 442.

— und Zechnowitzer, E. Die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten. S. 446.

Jordan, P. s. Born.

Kallmann, Hartmut s. Arendt.

Kapzov, N. Über die kurzwelligen Schwingungen von Quecksilberdampf enthaltenden Elektronenröhren. S. 129.

Kartschagin, W. und Tschetwerikowa, E. Über die Abhängigkeit des beobachteten Polarisationsgrades der primären Röntgenstrahlen von der Substanz des Analysators. S. 276.

Kemble, Edwin C. Über die Intensitäten von Bandenlinien. S. 286.

Kudar, Johann. Zur Quantentheorie der Dublettspektren und ihrer anomalen Zeemaneffekte. S. 888.

Lanczos, Kornel. Über eine feldmäßige Darstellung der neuen Quantenmechanik. S. 812.

Landé, A. Zur Quantentheorie der Strahlung. S. 317.

Larsson, Axel. Experimentelle Untersuchung über Brechung und Dispersion der Röntgenstrahlen bei Kristallreflexion in Glimmer. S. 401.

Laschkarew, W. Zur Theorie der Gravitation. S. 473.
Lau, E. s. Janicki.
Lazarsfeld, Paul. Über die Berechnung der Perihelbewegung des Merkur aus der Einsteinschen Gravitationstheorie. S. 119.
Lessheim, Hans. Über den Elektronendrehimpuls rotierender Moleküle. S. 831.
Lewitsky, Marie. Das Biegen des Steinsalzes in Luft und Wasser. S. 850.
— s. Joffé.
Lewschin, W. L. s. Wawilow.
Mark, H. und Szilard, L. Die Polarisierung von Röntgenstrahlen durch Reflexion an Kristallen. S. 743.
Meyer, H. s. Goos.
Michel, G. und Spanner, H. J. Der Abkühlungseffekt an Oxydkathoden. S. 395.
Myssowsky, L. und Tuwim, L. Versuche über die Absorption der Höhenstrahlung im Wasser. S. 299.
Ornstein, L. S. Bemerkung zur Arbeit von G. Szivessy, Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten. S. 394.
Orthmann, W. u. Pringsheim, Peter. Über die Auslöschung der Hg-Resonanzstrahlung in Quecksilberdampf von hohem Druck. S. 626.
Planck, Max. Eine neue statistische Definition der Entropie. S. 155.
Pohl, R. s. Gudden.
Pokrowski, G. I. Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. II. S. 34.
— — III. Reflexion an Magnesiumoxydflächen. S. 390.
— Über die Lichtzerstreuung in der Luft. S. 464.
— Über die Lichtzerstreuung im Auge. S. 776.
— s. Woronkoff.
Predwoditelew, A. und Blinow, W. Über die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Dicke der absorbierenden Farbschicht. S. 38.
— und Witt, A. Zur Frage nach der photoelektrischen Ermüdung. S. 783.
Pringsheim, Peter s. Orthmann.
Raschevsky, N. v. Über die Lösungen der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen, welche den Bohrschen Quantenpostulaten entsprechen können. S. 100.
— Prinzipielles zum Thermioneneffekt. S. 905.
Reinkober, O. Ultrarote Spektren von Lösungen. S. 179.
Rubinowicz, A. Über die Wärmestrahlung kleiner Metallkugeln. S. 540.
Schmaltz, Gustav. Über die Messung magnetischer Felder mit Hilfe stromdurchflossener Flüssigkeitsstrahlen. S. 22.
Schüler, Hermann. Über eine neue Lichtquelle und ihre Anwendungsmöglichkeiten. S. 323.
— und Wolf, K. L. Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. II. S. 477.
Schütz, Wilhelm. Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis des Wirkungsquerschnitts angeregter Atome. S. 260.
Seemann, H. Bemerkungen zur Röntgen-Spektroskopie des Compton-Effektes und der Clark-Duane-Pseudolinien. S. 732.
Sewig, Rudolf. Intensitätsmessungen in Bandenspektren. S. 511.
— s. Frerichs.
Siemens, Georg. Die Herleitung des Ampèreschen Gesetzes aus den Maxwellschen Spannungen. S. 293.
Snoek jr., J. L. Intensitätsverteilung in der Feinstruktur (Trabanten) des Quecksilbertripletts $2\,p_i - 2\,s$. S. 883.
Spanner, H. J. s. Michel.
Szilard, L. s. Mark.
Thirring, Hans. Kritische Bemerkungen zur Wiederholung des Michelsonversuches auf dem Mount Wilson. S. 723.
Thomas, W. Bemerkung zu meiner Arbeit „Zum quadratischen Starkeffekt der Alkalien". S. 556.
Tschetwerikowa, E. s. Kartschagin.
Tuwim, L. s. Myssowsky.
Uhlenbeck, G. E. s. Goudsmit.
Volmer, M. und Adhikari, G. Versuche über Kristallwachstum und Auflösung. S. 170. Berichtigung. S. 722.

Vrkljan, V. S. Bemerkung über die Form der Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen. S. 70.

— Bemerkung zu der Arbeit von K. Schaposchnikow: „Newtonsche Mechanik und Lichtquanten". S. 495.

Warburg, E. Bemerkung zu dem Aufsatz von Otto Klemperer über Geschwindigkeitsverluste von Kathodenstrahlen in Metallfolien. S. 177.

Wasik, Józef. Bemerkungen zum Beitrag von Herrn A. Antinori über den Ursprung des Johnsen-Rahbek-Effekts. S. 720.

Wawilow, S. J. und Lewschin, W. L. Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz in festen und flüssigen Medien. S. 920.

Wehnelt, A. und Bley, H. Ein experimenteller Nachweis der Raumladung. S. 338.

Witt, A. s. Predwoditelew.

Wolf, K. L. Bemerkungen zu den kontinuierlichen Absorptions- und Emissionsspektrum der Halogene. S. 490.

— s. Schüler.

Woronkoff, G. P. und Pokrowski, G. I. Die Lichtzerstreuung in grob dispersen Medien größerer Konzentration. S. 633.

Zechnowitzer, E. s. Joffé.

Register zu Band 31 bis 35.

Adhikari, G. s. Volmer, M. **35**, 170, 722.

Anderson, Wilhelm. Die physikalische Natur der Sonnenkorona. I. **33**, 273; II. **34**, 453: III. **35**, 757.

Antinori, Albino. Über den Ursprung des Johnsen-Rahbek-Effekts **34**, 705.

Arendt, Paul und Kallmann, Hartmut. Über den Mechanismus der Aufladung von Nebelteilchen **35**, 421.

Baade, W. Bemerkung zu der Arbeit von H. Kienle und P. ten Bruggencate über die absolute Helligkeit der Plejadensterne **31**, 604.

Back, E. Regelwidrige Zeemaneffekte von Multipletts I. Stufe **33**, 579.

Bäcklin, Erik. Das $K\alpha_{1,2}$-Dublett der leichteren Elemente und die Abhängigkeit der Röntgenspektren von der chemischen Bindung **33**, 547.

Bär, R. Über den abnorm niedervoltigen Lichtbogen in Quecksilberdampf, Argon und Helium **31**, 430.

Baeyer, O. von und Gerhardt, Ulrich. Zur Frage der unteren Grenze der Methode des Michelsonschen Sterninterferometers bei Anwendung auf die Messung kleiner Teilchen **33**, 718.

Ball, A. und Ball, E. Die Gleichrichtwirkung des Kontakts: Halbleiter—Metall **35**, 207.

—, E. s. Ball, A. **35**, 207.

Bartels, Hans. Zur Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten in Alkaliatomen **32**, 415.

Bechert, K. s. Catalán, M. A. **32**, 336.

— und Catalán, M. A. Über das Bogenspektrum des Palladiums **35**, 449.

— und Sommer, L. A. Zur Struktur des Vanadiumspektrums **31**, 145.

Beck, Guido. Zur Theorie binärer Gravitationsfelder **33**, 713.

Becker, Gotthold. Über die Druckabhängigkeit der Absorption des Chlorwasserstoffs im Ultrarot **34**, 255.

—, Karl und Ebert, Fritz. Die Kristallstruktur einiger binärer Carbide und Nitride **31**, 268.

—, Richard. Elastische Nachwirkung und Plastizität **33**, 185.

Beekman, W. J. und Oudt, F. W. Methode zur Bestimmung des Reflexionsvermögens der Metalle als Funktion von Wellenlänge und Temperatur **33**, 831.

Berthold, R. und Glocker, R. Über photographische und ionometrische Intensitätsmessungen an Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge **31**, 259.

Bielz, Fritz. Versuche zur direkten Messung der „mittleren freien Weglänge" von ungeladenen Silberatomen in Stickstoff **32**, 81.

Blackett, P. M. S. und Franck, J. Anregung von Spektren des Wasserstoffs durch Elektronenstoß **34**, 389.

Blankenstein, Friedr. s. Scheel, Karl **31**, 202.

Blau, Marietta. Die photographische Wirkung von H-Strahlen aus Paraffin und Aluminium **34**, 285.

Bley, H. s. Wehnelt, A **33**, 338.

Blinow, W. s. Predwoditelew, A. **35**, 38.

Bloch, Benjamin Markus. Über eine Abschätzung der Wasserstoff-Kanalstrahlen-Emission aus dem Verhalten derselben beim Übergang aus einem elektrischen Felde in einen feldfreien Raum **35**, 894.

Blumer, Hans. Strahlungsdiagramme kleiner dielektrischer Kugeln **32**, 119.

Bock, Richard. Über die Dielektrizitätskonstante und den Absorptionskoeffizienten von Glycerin **31**, 534.

Bohr, N. Über die Wirkung von Atomen bei Stößen **34**, 142.

Bollnow, Otto Friedr. Zur Gittertheorie der Kristalle des Titanoxyds, Rutil und Anatas **33**, 741.

Born, M. und Franck, J. Quantentheorie und Molekelbildung **31**, 411.

—, Heisenberg, W. und Jordan, P. Zur Quantenmechanik. II. **35**, 557.

— und Jordan, P. Zur Quantentheorie aperiodischer Vorgänge **33**, 479.

— — Zur Quantenmechanik **34**, 858.

Bose, D. M. Über einige magnetische Hinweise auf die Elektronenverteilung in den inneren M_{32}- und M_{33}-Niveaus bei Atomen der Elemente der ersten Übergangsgruppe **35**, 213.

— Über die Magnetonenzahl in den Komplexverbindungen einiger paramagnetischer Elemente **35**, 219.

Bothe, W. Die Polarisation der gestreuten Röntgenstrahlen **31**, 24.

— Der Streukoeffizient für harte Röntgenstrahlen **34**, 819.

— und Geiger, H. Über das Wesen des Comptoneffekts; ein experimenteller Beitrag zur Theorie der Strahlung **32**, 639.

Bouma, T. Intensitätsverhältnisse einiger Interkombinationen **33**, 658.

Bredig, Max s. Kallmann, Hartmut **34**, 736.

Brill, A. Der physikalische Zustand der Sterne **31**, 717; Berichtigung **32**, 244.

— Über den Entwicklungsgang der Sterne **34**, 676.

Bronstein, M. Zur Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums **32**, 881.

— Bemerkung zur Quantentheorie des Laue-Effektes **32**, 886.

— Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums mit Berücksichtigung der Massenveränderung bei der Ausstrahlung **35**, 863.

Bruns, Heinrich. Über die Beeinflussung des Leitvermögens wässeriger Lösungen von Jodcadmium und Jodkalium durch Jod **34**, 751.

Bucherer, A. H. Einwände gegen die Arbeit von G. Maneff: „Die Gravitation und das Prinzip der Wirkung und Gegenwirkung" **32**, 406.

— Die Mechanik und das Einsteinsche Invarianzprinzip **32**, 894.

— Bemerkungen zur Erwiderung des Herrn G. Maneff auf meine Kritik seiner Gravitationsgleichung **34**, 634.

Burger, H. C. s. Moll, W. J. H. **32**, 575; **34**, 109, 112.

— s. Ornstein, L. S. **31**, 355; **32**, 678, 681.

Busse, Wolfgang. Das photographische Schwärzungsgesetz für homogene Röntgenstrahlen **34**, 11.

Butkow, K. Zur Bemerkung von F. Twyman über meine Arbeit: „Über die experimentelle Bestimmung der Aberrationen mit Hilfe des Twymanschen Interferometers" **34**, 548.

Cario, Günther u. Oldenberg, Otto. Über elektrische Anregung des Jodbandenspektrums und des Jodlinienspektrums **31**, 914.

Cassel, Hans. Zur Theorie der metallischen Leitung **33**, 477.

Catalán, M. A. s. Bechert, K. **35**, 449.

— und — Die Struktur des Kobaltspektrums **32**, 336.

Chaturvedi, R. K. Über eine ernstliche Schwierigkeit in der Bestimmung der Zahl der vom Bohrschen Atom ausgestrahlten Schwingungen **33**, 660.

Conrad, Richard. Über die Streuungsabsorption von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Wasserstoff und Helium **35**, 73.

Coster, D. Über die Niveauwerte der Röntgenspektren der chemischen Elemente **31**, 898.

Császár, E. Die statistische Verteilungsfunktion in der Strahlungs- und Atomwärmetheorie **32**, 872.

Czerny, M. Messungen im Rotationsspektrum des HCl im langwelligen Ultrarot **34**, 227.

Daecke, Herbert. Mathematisch-statistische Untersuchungen über die Subelektronen. I. **31**, 552.

Dahmen, Wilhelm. Über das Funkenspektrum des Kaliums **35**, 528.

Dannmeyer, F. Bemerkung zu den Arbeiten von Frl. C. E. Bleeker und J. A. Bongers in Utrecht: Intensitätsmessungen in Flammenspektra, sowie H. B. Dorgelo in Utrecht: Die Intensitätsmessungen mehrfacher Spektrallinien **31**, 76.

Dember, H. Über eine Beeinflussung der lichtelektrischen Elektronenemission durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen **33**, 529.

Dieke, G. H. Über die Intensitätsanomalien bei den negativen Stickstoffbanden **31**, 326.

— Bemerkungen über die Intensitäten im Viellinienspektrum des Wasserstoffs **32**, 180.

— Über die Intensitäten in den Bandenspektren **33**, 161.

Dobronrawov, N. s. Joffé, A. **34**, 889.

Döpel, Robert. Über den selektiven Photoeffekt am Strontium **33**, 237.

Dorgelo, H. B. Intensitätsmessungen im ultravioletten Teil des Spektrums **31**, 827.

— Die Lebensdauer der metastabilen s_3- und s_5-Zustände des Neons **34**, 766.

Dymond, E. G. Dissoziation und Fluoreszenz von Joddampf **34**, 553.

Ebeling, Ingo. Metallreflexion. I. und II. **32**, 489.

Ebert, Fritz s. Becker, Karl **31**, 268.

—, H. Das Aspirationspsychrometer **35**, 689.

Eggert, J. und Noddack, W. Zur Prüfung des Quanten-Äquivalentgesetzes an einigen Halogensilberemulsionen **31**, 922.

— — Zur Photochemie der Silberverbindungen. Bemerkungen zu einigen Arbeiten gleichen Titels von F. Weigert, W. Schöller und E. Schubert **31**, 942.

— — Zur Photochemie photographischer Schichten. Bemerkungen zu der vorangehenden Arbeit von F. Weigert **34**, 918.

Ehrenberg, W. Ein Beitrag zur Kenntnis der Ionensymmetrie im Kristallgitter **35**, 616.

Ehrenfest, P. Energieschwankungen im Strahlungsfeld oder Kristallgitter bei Superposition quantisierter Eigenschwingungen **34**, 362.

— Bemerkungen betreffs zweier Publikationen über Energieschwankungen **35**, 316.

Ehrenfest-Afanassjewa, T. Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik **33**, 933; Berichtigung **34**, 638.

Einstein, A. Bemerkung zu P. Jordans Abhandlung „Zur Theorie der Quantenstrahlung" **31**, 784.

Epstein, Z. A. Die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens eines Elements von seiner Stellung im periodischen System der Elemente **32**, 620; Berichtigung **33**, 802.

Eriksson, G. und Hulthén, E. Über die Bandenspektra von Aluminium **34**, 775; Berichtigung **35**, 722.

Erk, S. s. Jakob, M. **35**, 670.

Estermann, J. Über den Einfluß der Strahldichte sowie der geometrischen Dimensionen auf die Bildung von Niederschlägen durch Molekularstrahlen **33**, 320.

Eucken, A. und Fried, F. Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn F. Simon zu unseren Arbeiten: „Über die Nullpunktsentropie usw." **32**, 150.

Ewald, W. Über die visuelle Vergleichung der Intensitäten verschiedenfarbiger Lichtquellen **33**, 333.

— s. Flügge, J. **33**, 325.

— und Polanyi, M. Über Formverfestigung von Steinsalz im Biegungsversuch **31**, 139.

— — Bemerkungen zu der Arbeit von A. Joffé und M. Lewitsky: Über die Festigkeit und Elastizitätsgrenze des natürlichen Steinsalzes **31**, 746.

Fedoroff, W. S. s. Schaposchnikow, K. **32**, 664; **34**, 402.

Fermi, E. und Rasetti, F. Über den Einfluß eines wechselnden magnetischen Feldes auf die Polarisation der Resonanzstrahlung **33**, 246.

Finkelstein, B. s. Frenkel, J. **35**, 239.

Fischer, F. Zur Stromverdrängung in zylindrischen Leitern **33**, 623.
— s. Reich, M. **32**, 327.
Flechsig, W. Zur Kenntnis des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen **33**, 372.
Flügge, J. und Ewald, W. Beitrag zur photographischen Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen **33**, 325.
Föppl, O. Trägheit und Äther **34**, 273.
Fränz, Hans und Kallmann, Hartmut. Anregung von Gasspektren durch chemische Reaktionen **34**, 924.
Franck, J. s. Blackett, P. M. S. **34**, 389.
— s. Born, M. **31**, 411.
Frenkel, J. Die Bewegung eines freien Elektrons im Felde ebener elektromagnetischer Wellen **32**, 27.
— Zur Elektrodynamik punktförmiger Elektronen **32**, 518.
— Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern **35**, 652.
— und Finkelstein, B. Über den Einfluß der Ionengröße auf die Zustandsgleichung starker Elektrolyte **35**, 239.
Frerichs, R. Intensitätsmessungen in Multipletts **31**, 305.
— Zur Struktur der negativen Sauerstoffbanden **35**, 683.
— (nach gemeinsam mit R. Sewig ausgeführten Versuchen). Eine Anordnung zur photographischen Spektralphotometrie bei großer Dispersion **35**, 524.
Fried, F. s. Eucken, A. **32**, 150.
Friederich, Ernst. Über bisher unbekannte Eigenschaften einfacher Verbindungen und Betrachtungen über die Arten des festen Zustandes **31**, 813; Berichtigungen **34**, 637.
Friese, J. und Waetzmann, E. Zur Theorie des Widerstandsthermometers **31**, 50.
— — Absolute Temperaturmessungen in stehenden Schallwellen **34**, 131.
Fröhlich, Paul. Die Polarisation des Fluoreszenzlichtes von Farbstofflösungen **35**, 193.
Frumkin, A. Über die Beeinflussung der Adsorption von Neutralmolekülen durch ein elektrisches Feld. Ein Beitrag zur Theorie der Elektrokapillarkurven **35**, 792.
Füchtbauer, Chr., Waibel, F. und Holm, E. Nachtrag zu der Arbeit: Über eine Absorptionslinie des Jodatoms **31**, 523.
Fues, E. Was bedeutet die Separierbarkeit der Hamiltonschen Differentialgleichung für die Periodizität einer Bewegung? **34**, 788.
— Bemerkungen zur Störungsrechnung **35**, 224.
Gaviola, E. Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen **35**, 748.
— und Pringsheim, Peter. Eine versuchstechnische Ursache für die scheinbar zu geringe Polarisation der Resonanzstrahlung im magnetischen Felde **34**, 1.
Geel, W. C. van. Intensitäten der Zeemankomponenten der Mehrfachlinien **33**, 836.
— s. Ornstein, L. S. **32**, 681.
Geiger, H. s. Bothe, W. **32**, 639.
Gerhardt, Ulrich. Eine Anwendung der Methode des Michelsonschen Sterninterferometers auf die Messung kleiner Teilchen **35**, 697.
— s. Baeyer, O. v. **35**, 718.
Ghosh, R. N. On the Electrical Conductivity of Heated Gas **32**, 113.
Giebe, E. und Scheibe, A. Sichtbarmachung von hochfrequenten Longitudinalschwingungen piezoelektrischer Kristallstäbe **33**, 335.
— — Eine einfache Methode zum qualitativen Nachweis der Piezoelektrizität von Kristallen **33**, 760.
Gieseler, H. und Grotrian, W. Über die Vervollständigung der Serien im Bleibogenspektrum **34**, 374.
Gleich, Gerold v. Zur Frage der relativistischen Keplerbewegung **35**, 7.
— Der Tensor des Einsteinfeldes und die relativistische Perihelformel **35**, 499.
Glocker, R. Über Deformations- und Rekristallisationsstrukturen von Metallen **31**, 386.
— s. Berthold, R. **31**, 259.

Goldstein, E. Über den Einfluß der Lichtbrechung an Geisslerschen Röhren **31**, 265.
— Über Gaskathoden und ihre Strahlen im geschichteten Glimmlicht **32**, 190.
— Über sekundäre Magnetkanalstrahlen **34**, 893.
Goos, F. Intensitätsmessungen von Linien des Viellinienspektrums des Wasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Dichte **31**, 229.
— und Meyer, H. Über die Intensität der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes **35**, 803.
Goudsmit, S. Über den Grundterm des Neonspektrums **32**, 111.
— Über die Komplexstruktur der Spektren **32**, 794.
— und Uhlenbeck, G. E. Die Kopplungsmöglichkeiten der Quantenvektoren im Atom **35**, 618.
Grechowa, M. T. Ein Elektronenröhren-Generator kurzer elektrischer Wellen **35**, 50.
— Über den Einfluß der Restgase auf die Schwingungen eines kurzwelligen Elektronenröhrengenerators **35**, 59.
Gross, Friedrich. Über den selektiven lichtelektrischen Effekt an Metallschichten verschiedener Herstellungsart **31**, 637.
Grotrian, W. s. Gieseler, H. **34**, 374.
Grünberg, G. Die Grenzform der hydrodynamischen Grundgleichungen der Relativitätstheorie im Falle einer unendlich großen Lichtgeschwindigkeit **31**, 584.
— Über den in einer isotropen Kugel durch ungleichförmige Erwärmung erregten Spannungszustand **35**, 548.
Gudden, B. und Pohl, R. Über den lichtelektrischen Primärstrom in NaCl-Kristallen **31**, 651.
— — Zum Nachweis des selektiven Photoeffekts **34**, 245.
— — Zur lichtelektrischen Leitung bei tiefen Temperaturen **34**, 249.
— — Über lichtelektrische Leitung im Selen **35**, 243.
Güntherschulze, A. Theorie der geschichteten Entladung **31**, 1.
— Die Ablösearbeit der positiven Ionen **31**, 507.
— Über die Vorgänge im Quecksilbervakuumlichtbogen **31**, 509.
— Über ein Pseudohochvakuum **31**, 606.
— Über eine Beziehung zwischen der Ablösearbeit der Elektronen und dem elektrochemischen Normalpotential **32**, 186.
— Versuch einer Theorie der Erscheinungen an der Kathode der Glimmentladung **33**, 810.
— Der normale Kathodenfall in Krypton und Xenon **34**, 549.
— Elektronenbahnen **34**, 639.
Gyemant, A. Durchschlagsmechanismus feuchter Isolierflüssigkeiten **33**, 789.
Gyulai, Z. Zur lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen **31**, 296.
— Zum Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen **32**, 103.
— Zum Absorptionsvorgang in lichtelektrisch leitenden NaCl-Kristallen **33**, 251.
— Lichtelektrische und optische Messungen an blauen und gelben Steinsalzkristallen **35**, 411.
Haase, O. und Schmid, E. Über den Gleitwiderstand von Metallkristallen **33**, 413.
Hahn, Otto und Meitner, Lise. Die β-Strahlspektren von Radioactinium und seinen Zerfallsprodukten **34**, 795.
Hallén, Erik. Über die gequantelte Bewegung eines zweiatomigen Moleküls im Kramerschen Molekülmodell **35**, 642.
Hanle, W. Die elektrische Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Quecksilber **35**, 346.
Hayner, Lucy J. Über Stromverlauf und Lichtemission im Quecksilberbogen nach Ausschaltung der Spannung **35**, 365.
Heckmann, Gustav. Zur Gittertheorie deformierbarer Ionen **31**, 219.
— Bemerkung zur Gittertheorie der Piezoelektrizität **33**, 646.

Heegner, Kurt. Über Systeme mit gestörter Superposition **33**, 85.
Heimstädt, Oskar. Über den nichtelastischen Stoß **31**, 72.
— Der Charakter des Energieverlustes beim nichtelastischen Stoß **31**, 647.
Heisenberg, W. Über eine Anwendung des Korrespondenzprinzips auf die Frage nach der Polarisation des Fluoreszenzlichtes **31**, 617.
— Zur Quantentheorie der Multiplettstruktur und der anomalen Zeemaneffekte **32**, 841.
— Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen **33**, 879.
— s. Born, M. **35**, 557.
— s. Kramers, H. A. **31**, 681.
Heitler, Walter. Zu Einsteins Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes **34**, 526.
Henning, F. und Heuse, W. Grundlagen für die Verwirklichung der optischen Temperaturskale **32**, 799.
Hertz, G. Über die Diffusion langsamer Elektronen im elektrischen Felde **32**, 298.
— Die Resonanzlinien des Neons **32**, 933.
— und Kloppers, R. K. Die Anregungs- und Ionisierungsspannungen der Edelgase **31**, 463.
— und Scharp de Visser, J. C. Über die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß. II. **31**, 470.
Hettner, G. Ober- und Kombinationsschwingungen des NH_3-Moleküls. (Notiz zu der Arbeit von Herrn Schierkolk: Das ultrarote Absorptionsspektrum des Ammoniaks.) **31**, 273.
Heuse, W. s. Henning, F. **32**, 799.
Hippel, A. v. Bemerkung zu dem Aufsatz der Herren J. Friese und E. Waetzmann: Zur Theorie des Widerstandsthermometers **31**, 716.
Hönl, Helmut. Die Intensitäten der Zeemankomponenten **31**, 340.
— und London, F. Über die Intensitäten der Bandenlinien **33**, 803.
Hoffmann, Gerhard. Elektrische Ströme durch Vakuumstrecken **31**, 882.
Holborn, L. und Otto, J. Über die Isothermen einiger Gase zwischen $+400^0$ und -183^0 **33**, 1.
Holm, E. s. Füchtbauer, Chr. **31**, 523.
Holtsmark, J. Über die Absorption in Na-Dampf **34**, 722.
— und Trumpy, B. Über die Verbreiterung von Spektrallinien. III. **31**, 803.
Holzschmidt, W. A. Zur Frage der Beziehung zwischen der chemischen Konstanten und den kritischen Größen von Normalflüssigkeiten **35**, 304.
— Über einige Gesetzmäßigkeiten für die Molekularwärmen nicht-assoziierter Flüssigkeiten und deren Dämpfe **35**, 313.
Hulthén, E. Untersuchung über das Bandenspektrum des Quecksilbers **32**, 32.
— s. Eriksson, G. **34**, 775; **35**, 722.
Hund, F. Die Gestalt mehratomiger polarer Molekeln. I. **31**, 81.
— Die Gestalt mehratomiger polarer Molekeln. II. Molekeln, die aus einem negativen Ion und aus Wasserstoffkernen bestehen **32**, 1.
— Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel **33**, 345.
— Atomtheoretische Deutung des Magnetismus der seltenen Erden **33**, 855.
— Zur Deutung verwickelter Spektren. II. **34**, 296.
— Versuch einer Ableitung der Gittertypen aus der Vorstellung des isotropen polarisierbaren Ions **34**, 833.
Hungerer, E. und Koenigsberger, J. Anwendung der Elastizitätstheorie auf plastische Deformationen im Gleichgewichtszustand **31**, 903.
Iliin, Boris. Elektrische Theorie der Adsorption **33**, 435.
Inge, Lydia, Semenoff, N. u. Walther, Alexander. Über den Durchschlag fester Isolatoren **32**, 273.
— und Walther, Alexander. Durchschlag von Isolatoren bei hohen Temperaturen **34**, 15.
Ising, Ernst. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus **31**, 253.
Issendorff, J. v. s. Schottky, W. **31**, 163.

Jachan, A. s. Wehnelt, A. **31**, 666.
Jakob, M. und Erk, S. Die Rolle des Wärmeübergangs beim Vergleich von Wärmeleitzahlen nach Despretz **35**, 670.
Janicki, L. und Lau, E. Zur Feinstrukturfrage **35**, 1.
Janitzky, Alexander. Über die Bedeutung des Gasgehalts von Metallen für einige elektrische Erscheinungen **31**, 277.
— Weitere Untersuchungen über entgaste Elektroden im Vakuum **35**, 27.
Jönsson, Axel. Über das *L*-Röntgenabsorptionsspektrum von Antimon **35**, 387.
Joffé, A. und Dobronrawov, N. Beobachtungen über die Ausbreitung von Röntgenimpulsen **34**, 889.
— und Lewitsky, M. Über die Festigkeit und Elastizitätsgrenze des natürlichen Steinsalzes **31**, 576.
— — Über die Kohäsionsfestigkeit von Steinsalz **35**, 442.
— und Zechnowitzer, E. Die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten **35**, 446.
Joos, Georg. Diamagnetismus und Ionengröße **32**, 835.
Jordan, P. Bemerkungen zu der Arbeit von K. W. Meissner: Absorption im angeregten Neon **31**, 877.
— Zur Quantentheorie aperiodischer Vorgänge. II. Bemerkungen über die Integration der Störungsgleichungen **33**, 506.
— Bemerkungen zur Theorie der Atomstruktur **33**, 563.
— Über das thermische Gleichgewicht zwischen Quantenatomen und Hohlraumstrahlung **33**, 649.
— s. Born, M. **33**, 479; **34**, 858; **35**, 557.
Käppler, Gerhard s. Weigert, Fritz **33**, 801; **34**, 80.
Kallmann, Hartmut s. Arendt, Paul **35**, 421.
— s. Fränz, Hans **34**, 924.
— u. Bredig, Max. Über die Ionisation des Wasserstoffs durch langsame Elektronen **34**, 736.
Kapzov, N. Über die kurzwelligen Schwingungen von Quecksilberdampf enthaltenden Elektronenröhren **35**, 129.
Kartschagin, W. u. Tschetwerikowa, E. Über die Abhängigkeit des beobachteten Polarisationsgrades der primären Röntgenstrahlen von der Substanz des Analysators **35**, 276.
Katsch, Annemarie. Über eine experimentelle Untersuchungsmethode der Vorgänge in Glühkathodenlampen **32**, 287.
Kautsky, H. u. Neitzke, O. Spektren emissionsfähiger Stoffe bei Erregung durch Licht und durch chemische Reaktionen **31**, 60.
Kemble, Edwin C. Über die Intensitäten von Bandenlinien **35**, 286.
Kienle, H. Bemerkungen zu der vorstehenden Kritik **31**, 605.
Kleine, Hans. Widerstandsänderungen eines Platin- und eines Eisendrahtes im Hochvakuum in Abhängigkeit von der Gasbeladung **33**, 391.
Klemperer, Otto. Über Geschwindigkeitsverluste von Kathodenstrahlen in Metallfolien **34**, 532.
Kloppers, R. K. s. Hertz, G. **31**, 463.
Koch, Peter Paul u. Kreiss, Bruno. Über die Massenänderung von Silberhalogeniden bei intensiver Belichtung **32**, 384.
Koenigsberger, J. s. Hungerer, E. **31**, 903.
Koernicke, Erich. Bestimmung der Dissoziationswärme von Quecksilbermolekülen aus den Bandenspektren des Quecksilberdampfes **33**, 219.
Koltschin, N. J. Zur Frage der Systeme welche den Zustandsgleichungen von der Form $p = T\varphi(v) + \psi(v)$ zugeordnet sind **31**, 453.
Kondratjeff, V. Ionisation von Salzdämpfen. II. **32**, 535.
Kordysch, L. Die Epstein-Sommerfeldsche Quantenregel **33**, 214.
Kramers, H. A. und Heisenberg, W. Über die Streuung von Strahlung durch Atome **31**, 681.
Krasnikow, A. s. Seljakow, N. **33**, 53 601.

Kratzer, A. und Sudholt, Elis. Die Gesetzmäßigkeiten im Resonanzspektrum des Joddampfes und die Bestimmung des Trägheitsmoments **33**, 144.
Kreiss, Bruno s. Koch, Peter Paul **32**, 384.
Kriegesmann, L. Eine experimentelle Bestimmung des Energieverbrauches bei der Ionisation der Luft durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge **32**, 542.
Kronig, R. de L. Über die Intensität der Mehrfachlinien und ihre Zeemankomponenten **31**, 885; **33**, 261.
Kudar, Johann. Zur Quantentheorie der Dublettspektren und ihrer anomalen Zeemaneffekte **35**, 888.
Kuhn, W. Über die Gesamtstärke der von einem Zustande ausgehenden Absorptionslinien **33**, 408.
Ladenburg, R. Die diamagnetische und die paramagnetische Drehung der Polarisationsebene **34**, 898.
Lanczos, Kornel. Zum Problem der unendlich schwachen Felder in der Einsteinschen Gravitationstheorie **31**, 112.
— Über eine zeitlich periodische Welt und eine neue Behandlung des Problems der Ätherstrahlung **32**, 56.
— Zum Problem der Ätherstrahlung in einer räumlich geschlossenen Welt **32**, 135.
— Zum Wirkungsprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie **32**, 163.
— Stationäre Elektronenbahnen und die Methode der Eigenfunktionen **33**, 128.
— Über eine feldmäßige Darstellung der neuen Quantenmechanik **35**, 812.
Landé, A. Bemerkungen zu vorstehender Kritik von O. Laporte und G. Wentzel **31**, 339.
— Lichtquanten und Kohärenz **33**, 571.
— Zur Quantentheorie der Strahlung **35**, 317.
Landsberg, G. u. Predwoditeleff, A. Absorption des Lichtes durch Ammoniak **31**, 544.
Lange, Luise. Über den Zusammenhang zwischen dem dielektrischen Verhalten und den molekularen Assoziationen einiger Flüssigkeiten **33**, 169.
Laporte, O. und Wentzel, G. Über gestrichene und verschobene Spektralterme. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von A. Landé **31**, 335.
La Rosa, M. Über die empirische Grundlage des ballistischen Prinzips der Lichtfortpflanzung. (Erwiderung an Herrn H. Thirring) **34**, 698.
Larsson, Axel. Experimentelle Untersuchung über Brechung und Dispersion der Röntgenstrahlen bei Kristallreflexion in Glimmer **35**, 401.
Laschkarew, W. Zur Theorie der Gravitation **35**, 473.
Lau, E. s. Janicki, L. **35**, 1.
Laue, M. v. Piezoelektrisch erzwungene Schwingungen von Quarzstäben **34**, 347.
Lazarsfeld, Paul. Über die Berechnung der Perihelbewegung des Merkur aus der Einsteinschen Gravitationstheorie **35**, 119.
Leiss, Carl. Über einen neuen Spektralapparat, Monochromator und Quarzspektrographen mit gekreuzten Prismen zur Erzielung höchster spektraler Reinheit, für das Gebiet von 200 mμ bis 2 μ **31**, 488.
— Über zwei neue Monochromatoren mit Vorzerleger (Doppelmonochromatoren) für das sichtbare und das U.-V.-Gebiet **34**, 103.
Leontowicz, M. Über ein Gleichgewichtsprinzip von G. N. Lewis **33**, 470.
Lessheim, Hans. Über den Elektronendrehimpuls rotierender Moleküle **35**, 831.
Lewitsky, Marie. Das Biegen des Steinsalzes in Luft und Wasser **35**, 850.
— s. Joffé, A. **31**, 576; **35**, 442.
Lewschin, W. L. Polarisierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz der Farbstofflösungen. IV. (Versuch einer Theorie der Erscheinung) **32**, 307.
— Über die Schwingungen der unsymmetrischen Membranen **33**, 155.
— Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. VI. (Erscheinungen in kolloidalen und homogenen Lösungsmitteln) **34**, 330.
— s. Wawilow, S. J. **35**, 920.

Lindh, Axel E. Über die K-Röntgenabsorptionsspektra der Elemente Si, Ti, V, Cr, Mn und Fe **31**, 210.

London, F. s. Hönl, H. **33**, 803.

Ludloff, H. Zur Termdarstellung der HgH-Banden **34**, 485.

Lübeck, Gustav. Über den Stoß zwischen zwei mit konstanten Geschwindigkeiten geradlinig bewegten Körpern **33**, 302.

Lukirsky, P., Ščukareff, S. und Trapesnikoff, Frl. O. Die Elektrolyse der Kristalle **31**, 524.

Lundquist, Osvald. Über die $K\beta$-Linien in den Röntgenemissionsspektra der Elemente Phosphor und Kalium **33**, 901.

Luther, R. Ein mechanisch-graphisches Verfahren zum Eliminieren gemeinsamer Variablen aus 2 oder 3 Funktionen **34**, 337.

Maneff, G. Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung **31**, 786.

— Über die Einwände von A. H. Bucherer und die Bemerkungen von K. Popoff zu meiner Arbeit: Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung **33**, 28.

Mark, H. und Szilard, L. Ein einfacher Versuch zur Auffindung eines selektiven Effektes bei der Zerstreuung von Röntgenstrahlen **33**, 688.

— — Die Polarisierung von Röntgenstrahlen durch Reflexion an Kristallen **35**, 743.

— u. Tolksdorf, S. Über das Beugungsvermögen der Atome für Röntgenstrahlen **33**, 681.

Mattauch, J. Eine experimentelle Ermittlung des Widerstandsgesetzes kleiner Kugeln in Gasen **32**, 439.

Mecke, R. Zur Struktur einer Klasse von Bandenspektra **31**, 709.

— Zum Aufbau der Bandenspektra **32**, 823.

Meggers, W. F. Multipletts im Spektrum des ionisierten Vanadiums **33**, 509.

Meissner, Otto. Geodätische Bemerkungen zur Relativitätstheorie **34**, 684.

Meitner, Lise. Die γ-Strahlung der Actiniumreihe und der Nachweis, daß die γ-Strahlen erst nach erfolgtem Atomzerfall emittiert werden **34**, 807.

— s. Hahn, Otto **34**, 795.

Mensing, Lucy. Zur Störungsmechanik der Molekülmodelle **34**, 602.

— Beitrag zur Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien **34**, 611.

Merté, Willy. Über die Kaustik axialer Dingpunkte **33**, 533.

Meyer, H. s Goos, F. **35**, 803.

Michel, G. und Spanner, H. J. Der Abkühlungseffekt an Oxydkathoden **35**, 395.

Mie, Gustav. Bremsstrahlung und Comptonsche Streustrahlung **33**, 33.

Mikola, S. Über die permanente Polarisation der festen Dielektrika **32**, 476.

Milaan, J. B. van. Intensitätsmessungen im Eisenspektrum. I. **34**, 921.

Moll, W. J. H. und Burger, H. C. Ein neues Vakuumthermoelement **32**, 575.

— — Das Thermorelais **34**, 109.

— — Empfindlichkeit und Leistungsfähigkeit eines Galvanometers **34**, 112.

Müller, Carl. Registrierapparat zur direkten Aufnahme von Durchlässigkeitskurven absorbierender Substanzen und spektraler Effekte **34**, 824.

Myssowsky, L. u. Tuwim, L. Versuche über die Absorption der Höhenstrahlung im Wasser **35**, 299.

Neitzke, O. s. Kautsky, H. **31**, 60.

Netschajewa, N. s. Predwoditeleff, A. **32**, 226.

Noddack, W. s. Eggert, J. **31**, 922, 942; **34**, 918.

Nordheim, Lothar. Zur Frage der Polarisation des Streu- und Fluoreszenzlichtes **33**, 729.

Oldenberg, Otto s. Cario, Günther **31**, 914.

Ornstein, L. S. Anwendung der Lichtquanten in der Elektronentheorie der Metalle **32**, 673.

— Bemerkung zur Arbeit von G. Szivessy: Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten **35**, 394.

— und Burger, H. C. Intensität von Multiplettlinien **31**, 355.

Ornstein, L. S. und Burger, H. C. Dispersion nach der Lichtquantentheorie **32**, 678.
— — und Geel, W. C. van. Intensitäten der Komponenten im Zeemaneffekt **32**, 681.
Orthmann, W. u. Pringsheim, Peter. Über die Auslöschung der Hg-Resonanzstrahlung in Quecksilberdampf von hohem Druck **35**, 626.
Oseen, C. W. Über eine mögliche Erklärung der von Ingersoll entdeckten unmagnetischen Nickelschichten **32**, 940.
Otto, J. s. Holborn, L. **33**, 1.
Oudt, F. W. Messung der Intensitätsverhältnisse von Dubletten von Alkalimetallen in der Hauptserie **33**, 656.
— s. Beekman, W. J. **33**, 831.
Pauli jr., W. Über den Einfluß der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse auf den Zeemaneffekt **31**, 373.
— Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren **31**, 765.
Perucca, E. Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen **34**, 120.
Petrikaln, A. Chemilumineszenz und heteropolare Bindung **32**, 569.
Phragmén, Gösta s. Westgren, Arne **33**, 777.
Planck, Max. Eine neue statistische Definition der Entropie **35**, 155.
Plotnikow, J. Über die periodischen Erscheinungen in der Photochemie **32**, 942.
Pohl, R. Die Lichtgeschwindigkeit im Vorlesungsversuch **31**, 920.
— s. Gudden, B. **31**, 651; **34**, 245, 249; **35**, 243.
Pokrowski, G. I. Über die Absorption des Lichtes in optisch inhomogenen Medien. I. **31**, 14; II. **31**, 514.
— Über die Abhängigkeit des Koeffizienten der diffusen Reflexion vom Einfallswinkel des Lichtes **32**, 563.
— Über die Depolarisation des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien **32**, 713.
Pokrowski, G. I. Über die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre **34**, 49.
— Über die Helligkeit einer leuchtenden Schicht **34**, 496.
— Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. II. **35**, 34; III. **35**, 390.
— Über die Lichtzerstreuung in der Luft **35**, 464.
— Über die Lichtzerstreuung im Auge **35**, 776.
— s. Woronkoff, G. P. **33**, 860; **35**, 633.
Polanyi, M. s. Ewald, W. **31**, 139, 746.
— und Sachs, G. Über elastische Hysteresis und innere Spannungen in gebogenen Steinsalzkristallen **33**, 692.
— und Schmid, E. Verfestigung und Entfestigung von Sn-Kristallen **32**, 684.
— und Wigner, E. Bildung und Zerfall von Molekülen **33**, 429.
Popoff, K. Bemerkungen zu der Arbeit von G. Maneff: Die Gravitation und das Prinzip der Wirkung und Gegenwirkung **32**, 403.
Predwoditelew, A. Zur Theorie des Abklingens der Fluoreszenz **32**, 861.
— Über die spezifische Wärme der Wasserstoffmolekel **34**, 178.
— s. Landsberg, G. **31**, 544.
— und Blinow, W. Über die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Dicke der absorbierenden Farbschicht **35**, 38.
— und Netschajewa, N. Zur Kinetik photochemischer Prozesse in Farbstoffen **32**, 226.
— und Witt, A. Zur Frage nach der photoelektrischen Ermüdung **35**, 783.
Pringsheim, Peter s. Gaviola, E. **34**, 1.
— s. Orthmann, W. **35**, 626.
Pulgár, J. Perez del. Die Veränderlichkeit des Sternlichts **32**, 730.
Raman, C. V. Die Zerstreuung des Lichtes durch dielektrische Kugeln **33**, 870.
Ramler †, J. Kalorimetrische Messungen in Hinblick auf Lichtdruck und Photophorese **31**, 592.
Raschevsky, N. v. Über das Verdampfen von Elektronen **32**, 746.

Raschevski, N. v. Der Thermioneneffekt vom Standpunkte der Phasenregel **33**, 606; Druckfehlerberichtigung **34**, 548.
— Über die Lösungen der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen, welche den Bohrschen Quantenpostulaten entsprechen können **35**, 100.
— Prinzipielles zum Thermioneneffekt **35**, 905.
Rasetti, F. s. Fermi, E. **33**, 246.
Ray, Satyendra. Über den Mechanismus der Quantenbeziehung in der schwarzen Strahlung **32**, 473.
— Das erdelektrische Feld und sein vertikales Potentialgefälle **33**, 48.
— Über den Mechanismus der lichtelektrischen Wirkung **33**, 231.
— Bemerkung zu dem Reeveschen Versuch **33**, 643.
Reich, M. und Fischer, F. Über die Stromverdrängung in Leitern mit unrundem Querschnitt **32**, 327.
Reiche, F. und Thomas, W. Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustand zugeordnet sind **34**, 510.
Reichenbach, Hans. Planetenuhr und Einsteinsche Gleichzeitigkeit **33**, 628.
— Über die physikalischen Konsequenzen der relativistischen Axiomatik **34**, 32.
Reichenbächer, Ernst. Welche weltgeometrischen Eigenschaften zeichnen die gequantelten Weltlinien der Elektronen im Wasserstoffatom aus? **32**, 505.
— Die Kreisbahnen im Wasserstoffatom bei mitbewegtem Kern **32**, 907.
— Die mechanischen Gleichungen im elektromagnetischen Felde **33**, 916.
Reinicke, F. s. Zocher, H. **33**, 12.
Reinkober, O. Ultrarote Spektren von Lösungen **35**, 179.
Reissner, H. Beitrag zur Theorie des Elektrons **31**, 844.
Rössiger, M. s. Valentiner, S. **32**, 239.
Rohmann, Hermann. Elektrische Ströme durch Vakuumstrecken **31**, 311.
— Über den elektrischen Kontakt zwischen glühender und kalter Elektrode im Vakuum **34**, 94.
Rosbaud, P. und Schmid, E. Über Verfestigung von Einkristallen durch Legierung und Kaltreckung **32**, 197.
Roy, S. C. Die Anwendung der Lichtquanten in der Theorie der chemischen Reaktionsfähigkeit **34**, 499.
Rubinowicz, A. Über die Wärmestrahlung kleiner Metallkugeln **35**, 540.
Rump, W. Über die Resonanzfluoreszenz der Linie 1849 Å des Hg-Dampfes **31**, 901.
— s. Warburg, E. **32**, 245.
Sachs, G. s. Polanyi, M. **33**, 692.
Salinger, H. Über die Lichtstrahlung im sphärischen Raum **33**, 475.
Schaposchnikow, K. Über Zusammenstöße von Lichtquanten **33**, 706.
— Zur Rotverschiebung der Spektrallinien. Bemerkungen zur Arbeit von G. Maneff: „Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung" **33**, 710.
— und Fedoroff, W. S. Formelle Grundlagen der neuen Mechanik **32**, 664.
— — Zur Mechanik der Elektronen und Lichtquanten **34**, 402.
Scharp de Visser, J. C. s. Hertz, G. **31**, 470.
Scheel, Karl und Blankenstein, Friedr. Über das spezifische Gewicht des Quecksilbers **31**, 202.
Scheibe, A. s. Giebe, E. **33**, 335, 760.
Schmaltz, Gustav. Über die Messung magnetischer Felder mit Hilfe stromdurchflossener Flüssigkeitsstrahlen **35**, 22.
Schmid, E. Über Reißverfestigung und Reißerholung von Zinkkristallen **32**, 918.
— s. Haase, O. **33**, 413.
— s. Polanyi, M. **32**, 684.
— s. Rosbaud, P. **32**, 197.
Schmidt, Erich. Über ein Absorptionsspektrum des Luftsauerstoffs im äußersten Ultraviolett **31**, 475.
Schottky, W. Über das Verdampfen von Elektronen **34**, 645.
— und Issendorff, J. v. Quasineutrale elektrische Diffusion im ruhenden und strömenden Gas **31**, 163.
Schüler, Hermann. Über eine neue Lichtquelle und ihre Anwendungsmöglichkeiten **35**, 323.

Schüler, Hermann und Wolf, K. L. Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. I. **33**, 42; II. **35**, 477.
— — Über Dispersionskonstanten und kritische Elektronengeschwindigkeiten des molekularen Wasserstoffs **34**, 343.
Schütz, Wilhelm. Die Verwendung von Kalkspatlinsen als lichtstarke Polarisatoren **32**, 502.
— Bemerkung zu einer Arbeit von H. Schulz: Kalkspatlinsen als Polarisatoren **34**, 545.
— Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis des Wirkungsquerschnitts angeregter Atome **35**, 260.
Schulz, Hans. Untersuchungen über die Reflexion an teilweise lichtzerstreuenden Flächen **31**, 496.
— Bemerkungen über Komplementärfarben **32**, 173.
— Kalkspatlinsen als Polarisatoren **33**, 183.
Ščukareff, S. s. Lukirsky, P. **31**, 524.
Seemann, H. Bemerkungen zur Röntgen-Spektroskopie des Compton-Effektes und der Clark-Duane-Pseudolinien **35**, 732.
Seljakow, N. Eine röntgenographische Methode zur Messung der absoluten Dimensionen einzelner Kristalle in Körpern von fein-kristallinischem Bau **31**, 439; Berichtigung **33**, 648.
— und Krasnikow, A. Ein neues K_{β_1}-Dublett der Elemente Mn und Cr **33**, 601.
—, Strutinski, L. u. Krasnikow, A. Zur Frage nach der Struktur des Glases **33**, 53.
Sellerio, A. Zu einem Einwand gegen die axialen galvano- und thermomagnetischen Erscheinungen **32**, 742.
Semenoff, N. Über den Durchschlag fester Isolatoren (Nachtrag) **32**, 948.
— s. Inge, Lydia **32**, 273.
Senftleben, Hermann. Über eine Einwirkung von Strahlung auf Gasgemische **32**, 922.
— Über einige Eigenschaften des atomaren Wasserstoffs **33**, 871.
—, H. A. Über eine Formulierung der elektromagnetischen Gesetze, welche eine Eingliederung der Quantentheorie gestatten könnte **31**, 627.
Sewig, Rudolf. Intensitätsmessungen in Bandenspektren **35**, 511.
Sewig, Rudolf s. Frerichs, R. **35**, 524.
Sexl, Th. Über den Einfluß der Gasbeladung auf den elektrischen Widerstand eines Drahtes **32**, 333.
Siemens, Georg. Die Herleitung des Ampèreschen Gesetzes aus den Maxwellschen Spannungen **35**, 293.
Simon, Franz. Einige Bemerkungen zu der Arbeit von Eucken: Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase **31**, 224.
— Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase **33**, 946.
Sirk, H. Die Druckabhängigkeit der atomaren Schwingungsfrequenzen bei elementaren Festkörpern **33**, 894.
Smekal, Adolf. Zur Quantentheorie der Streuung und Dispersion **32**, 241.
— Zwei Beiträge zur Bose-Einsteinschen Statistik **33**, 613.
— Über „metastationäre" Atom- und Molekülzustände **34**, 81.
Snoek jr., J. L. Intensitätsverteilung in der Feinstruktur (Trabanten) des Quecksilbertripletts $2p_i - 2s$ **35**, 833.
Sommer, L. A. s. Bechert, K. **31**, 145.
Spanner, H. J. s. Michel, G. **35**, 395.
Sponer, H. Bemerkungen zum Serienspektrum von Blei und Zinn **32**, 19.
— Anregungspotentiale der Bandenspektren des Stickstoffs **34**, 622.
Steinebach, Theodor. Über die Bestimmung der Elastizitäts- und Torsionskoeffizienten von Steinsalz und Sylvin bei tiefen Temperaturen **33**, 664.
Stetter, Georg. Die Massenbestimmung von „H"-Partikeln **34**, 158.
Steubing, W. Die kontinuierlichen Spektra der Halogene **32**, 159.
— Elektromagnetische Empfindlichkeit des Jodatoms **33**, 113.
Stintzing, Hugo. Eine mögliche Bedeutung der Tetraederzahlen im natürlichen System für die Atommassen und den Atombau **34**, 686.
Stolt, Helge. Über die Temperaturverhältnisse der kathodischen Ansatzfläche eines Lichtbogens. (Bemerkungen zu einer Veröffentlichung von A. Güntherschulze) **31**, 240.
Strum, L. Zur Theorie des Strahlungsgleichgewichts **31**, 866.

Strutinski, L. s. Seljakow, N. **33**, 53.
Stuart, H. A. Über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz bei Quecksilberdampf **32**, 262.
Stücklen, Hildegard. Das Linien- und Bandenabsorptionsspektrum des Kupfers und seine Feinstrukturlinien **34**, 562.
Sudholt, Elis s. Kratzer, A. **33**, 144.
Suhrmann, Rudolf. Rote Grenze und Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektronen **33**, 63.
Syrkin, J. K. Zur Lichtquantentheorie der Wärmestrahlung **31**, 836.
Szilard, Leo. Über die Ausdehnung der phänomenologischen Thermodynamik auf die Schwankungserscheinungen **32**, 753.
— s. Mark, H. **33**, 688; **35**, 743.
Szivessy, G. Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten **34**, 474.
Tamm, Ig. Zur Quantentheorie des Paramagnetismus **32**, 582.
— Versuch einer quantitativen Fassung des Korrespondenzprinzips und die Berechnung der Intensitäten der Spektrallinien. I. **34**, 59.
Tartakowsky, P. Über den Diamagnetismus und den anomalen Zeemaneffekt **34**, 216.
Terenin, A. Anregung von Atomen und Molekülen zur Lichtemission durch Einstrahlung. I. **31**, 26.
Thirring, Hans. Über die empirische Grundlage des Prinzips der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit **31**, 133.
— Bemerkung zur Arbeit Herrn Tomascheks über die Aberration **33**, 153.
— Kritische Bemerkungen zur Wiederholung des Michelsonversuches auf dem Mount Wilson **35**, 723.
Thomas, W. Zum quadratischen Starkeffekt der Alkalien **34**, 586; Bemerkung dazu **35**, 556.
— s. Reiche, F. **34**, 510.
Tingwaldt, Carl. Über den Einfluß der Entgasung einer von Kathodenstrahlen getroffenen Metallplatte auf die ausgelöste Elektronenstrahlung **34**, 280.
Titow, A. M. Die Reflexion des Lichtes an einem bewegten Spiegel nach der klassischen Elektrodynamik und nach der speziellen Relativitätstheorie **33**, 306.
Tolksdorf, S. s. Mark, H. **33**, 681.
Tomaschek, R. Über die Aberration **32**, 397.
Trapesnikoff, Frl. O. s. Lukirsky, P. **31**, 524.
Trumpy, B. Maximalintensität und Breite der Hauptserienlinien des Natriums **34**, 715.
— s. Holtsmark, J. **31**, 803.
Tschetwerikowa, E. s. Kartschagin, W. **35**, 276.
Tuwim, L. s. Myssowsky, L. **35**, 299.
Twyman, F. Bemerkung zu einer Abhandlung von K. Butkow: Über die experimentelle Bestimmung der Aberrationen mit Hilfe des Twymanschen Interferometers **32**, 840.
Uhlenbeck, G. E. s. Goudsmit, S. **35**, 618.
Unsöld, Albrecht. Über die Abschirmungsdubletts der Bowen-Millikanschen Ultraviolettspektren **33**, 843.
Valentiner, S. u. Rössiger, M. Zu den Bemerkungen von S. J. Wawilow **32**, 239.
Volmer, M. und Adhikari, G. Versuche über Kristallwachstum und Auflösung **35**, 170; Berichtigung **35**, 722.
Vrkljan, V. S. Bemerkung zu der Arbeit von K. Schaposchnikow: „Newtonsche Mechanik und Lichtquanten" **31**, 713; **35**, 495.
— Bemerkung über die Form der Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen **34**, 27; **35**, 70.
Waard, R. H. de. Bemerkungen über die Weisssche Theorie des Ferromagnetismus **32**, 789.
Waetzmann, E. s. Friese, J. **31**, 50; **34**, 131.
Waibel, F. s. Füchtbauer, Chr. **31**, 523.
Walter, B. Über die Wellenlänge und die Breite der K-Absorptionsgrenze des Zinks **32**, 409.
Walther, Alexander s. Inge, Lydia **32**, 273; **34**, 15.
Warburg, E. Zur Theorie der chemischen Wirkung in Siemensschen Röhren **32**, 252.

Warburg, E. Bemerkung zu dem Aufsatz von Otto Klemperer über Geschwindigkeitsverluste von Kathodenstrahlen in Metallfolien **35**, 177.
— und Rump, W. Über Ozonbildung durch stille Entladung bei kleinen Drucken **32**, 245.
Wasik, Józef. Bemerkungen zum Beitrag von Herrn A. Antinori über den Ursprung des Johnsen-Rabbek-Effekts **35**, 720.
Wataghin, G. Über die Quantenbedingungen **32**, 556.
Wawilow, S. J. Die Auslöschung der Fluoreszenz von Farbstofflösungen bei großen Konzentrationen **31**, 750.
— Bemerkungen zur Arbeit von S. Valentiner und M. Rössiger: Über Ökonomie der Fluoreszenzstrahlung **32**, 236.
— Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. V. **32**, 721.
— u. Lewschin, W. L. Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz u. Phosphoreszenz in festen und flüssigen Medien **35**, 920.
Weber, A. P. Über die Nichtexistenz der Clark-Duaneschen Sekundärspektren bei Verwendung fehlerloser Kristalle **33**, 767.
—, Erna. Auswahlprinzip und Nadelstrahlung **32**, 370.
Wehnelt, A. und Bley, H. Ein experimenteller Nachweis der Raumladung **35**, 338.
— und Jachan, A. Einfluß des Einfallens fremder Kathodenstrahlen auf den Kathodenfall einer Glimmentladung **31**, 666.
Weigert, F. Zur Photochemie photographischer Schichten **34**, 907.
— u. Käppler, Gerhard. Über polarisiertes Fluoreszenzlicht in Farbstofflösungen (zu den Arbeiten von S. J. Wawilow und W. L. Lewschin) **33**, 801; Berichtigung **34**, 80.
Weissenberg, K. Kristallbau und chemische Konstitution. 1. Mitteilung. Die Transformationseigenschaften der Objekte und ihre systematische und physikalische Bedeutung **34**, 406.
— dgl. 2. Mitteilung. Die geometrische Strukturtheorie der Kristalle **34**, 420.
Weissenberg, K. Dgl. 3. Mitteilung. Die Analyse des Kristallbaues **34**, 433.
Wentzel, Gregor. Über die Komplexstruktur der Röntgenfunkenspektren **31**, 445.
— Zum Problem der relativistischen Feinstruktur **33**, 849.
— Zur modellmäßigen Interpretation der Erdalkalispektren **34**, 730.
— s. Laporte, O. **31**, 335.
Wertheimer, E. Über die kinetische und elektromagnetische Definition der thermodynamischen Temperatur eines Gases **32**, 596.
Westgren, Arne u. Phragmén, Gösta. Zum Kristallbau des Mangans **33**, 777.
Westphal, Wilhelm. Das Gleichgewicht zwischen Strahlung und Materie **33**, 557.
Wigner, E. s. Polanyi, M. **33**, 429.
Wintner, Aurel. Störungstheorie und Perihelformel **33**, 635; Berichtigung **34**, 547.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Über eine mögliche Struktur der Halogenwasserstoffe **31**, 869.
Witt, A. s. Predwoditelew, A. **35**, 783.
Wolf, K. L. Bemerkungen zu den kontinuierlichen Absorptions- und Emissionsspektren der Halogene **35**, 490.
— s. Schüler, H. **33**, 42; **34**, 343; **35**, 477.
Wolmeringer, Paula. Die Helligkeitsverteilung auf beleuchteten Zylinderflächen **34**, 184.
Woltjer jr., J. Über zwei in der Quantentheorie verwendete Methoden der Störungsrechnung **31**, 107.
Woronkoff, G. P. und Pokrowski, G. I. Über die Depolarisation des Lichtes bei diffuser Reflexion **33**, 860.
— — Die Lichtzerstreuung in grob dispersen Medien größerer Konzentration **35**, 633.
Wwedensky, B. Über die Hautwirkung in Kreiszylindern mit komplexer Permeabilität **34**, 309.
Zahn, H. Über die Dielektrizitätskonstante des Wassers in starken Elektrolyten **31**, 362.
Zechnowitzer, E. s. Joffé, A. **35**, 446.
Zocher, H. und Reinicke, F. Über die Entstehung des Glanzeindruckes **33**, 12.